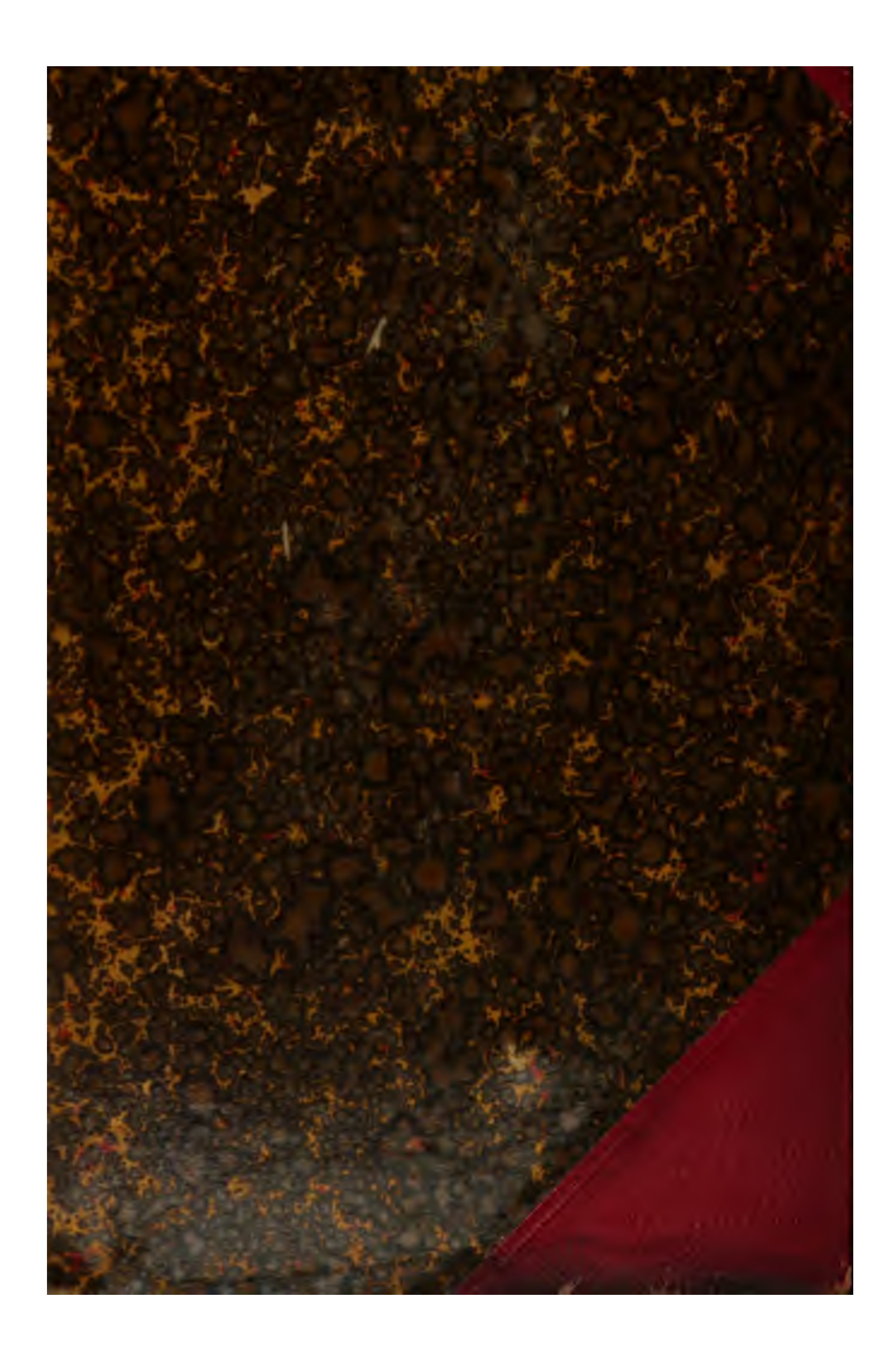
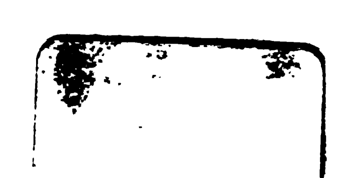
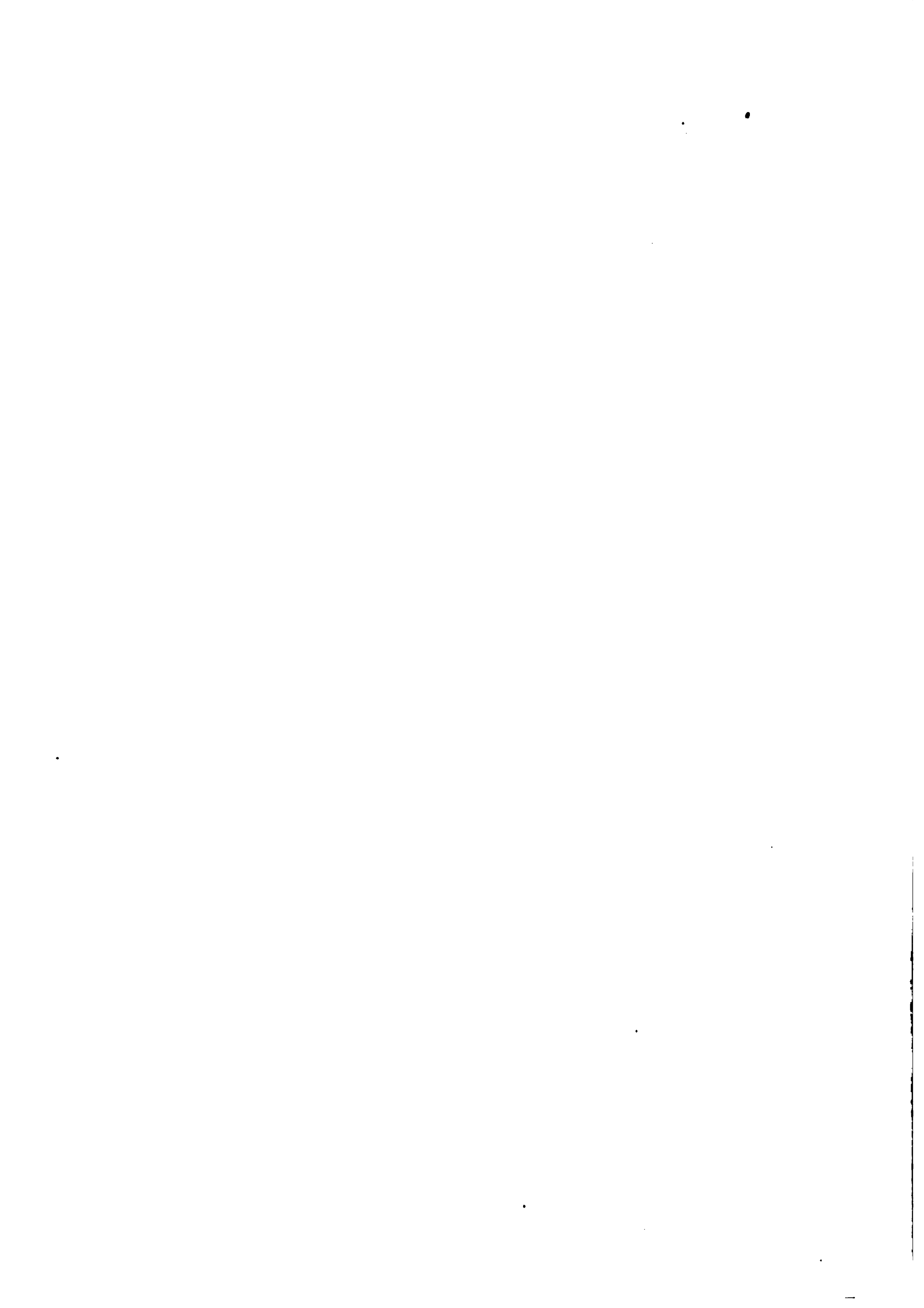



SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
VE RI TAS
CHRISTO ET ECCLESIAE





Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1902

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1908

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

W. Kerp und **J. Troeger**

Für 1902

Erster Teil

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluß der Analyse anorganischer Körper

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1908

Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Allgemeine Theorien und Atomtheorie.

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Stöchiometrie der Lösungen.

Lichtabsorption. Brechung. Spektrochemie.

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Löslichkeit.

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkung.

Reaktionsgeschwindigkeit. Katalyse.

Anorganische Chemie.

Allgemeine und analytische Methoden.

Allgemeines.

Qualitative und Gewichtsanalyse.

Apparate für Gasentwickelung und Gasabsorption.

Luftpumpen. Manometer.

Heizvorrichtungen. Trockenapparate.

Apparate für Extraktion, Destillation, Sublimation.

Filtrierapparate.

Elektrische Apparate.

Metalloide.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Halogene.

Stickstoff. Argongruppe.

Phosphor.

Arsen. Antimon.

Vanadium. Niob. Tantal. Wismut.

Kohlenstoff.

Silicium.

Zinn.

Titan. Germanium. Zirkonium. Seltene Erden. Thorium.

Metalle.

Allgemeines.

Kalium.

Rubidium. Cäsium. Thallium.

Beryllium. Magnesium.

Bor.

Aluminium.

Eisen.

Blei.

Kupfer.

Platingruppe.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

W. Kerp und J. Troeger

Für 1902

Erstes Heft

(Ausgegeben Juli 1908)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1908

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

A. bezeichnet Dr. *Fr. Auerbach* in Charlottenburg.
Ba. „ Dr. *H. Barschall* in Karlsruhe (Baden).
Be. „ Dr. *Friedr. Bergius* in Schlachtensee bei Berlin.
B. „ Dr. *P. Breull* in Essen a. d. Ruhr.
H. D. „ Dr. *H. Danneel* in Friedrichshagen bei Berlin.
Ds. „ Privatdozent Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Gthr. „ Regierungsrat Dr. *A. Günther* in Charlottenburg.
Kp. „ Geh. Reg.-Rat Dr. *W. Kerp* in Charlottenburg.
Lw. „ Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Ltm. „ Prof. Dr. *A. Lottermoser* in Dresden.
M. „ Dr. *Jul. Meyer* in Posen.
Rau „ Dr. *Hans Rau* in Braunschweig.
Schr. „ Dr. *Franz Schröder* in Friedenau.
Tr. „ Prof. Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wö. „ Dr. *Wöhler* in Karlsruhe (Baden).

Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeines. Allgemeine Theorien und Atomtheorie.

Max Kraft. Das System der technischen Arbeit[1]). — Das umfangreiche Werk gliedert sich in 4 Hauptteile, von denen die 3 ersten die ethischen, die wirtschaftlichen und die rechtlichen Grundlagen der technischen Arbeit umfassen, während die 4. Abteilung die technischen Grundlagen und damit die eigentliche Systematik der technischen Arbeit enthält. Vf. ist in diesem groß angelegten, mit Überzeugungstreue und mit Überzeugungskraft geschriebenen Werke bemüht, von allen Seiten das Material in erschöpfender Weise herbeizutragen, welches dazu geeignet ist, den idealen wie den realen Wert, den kulturellen wie den wirtschafltichen Nutzen der Arbeit des Ingenieurs hervortreten zu lassen, indem er hierbei von der zweifellos von der großen Anzahl der „Techniker" geteilten Anschauung ausgeht, daß der Ingenieur sowohl in seiner sozialen wie in seiner beruflichen Stellung, verglichen mit anderen und namentlich mit den infolge der staatlichen und gesellschaftlichen Entw. bevorzugten Berufsklassen, nicht den Platz einnimmt, der ihm gebührt angesichts des gewaltigen Aufschwunges der Technik, angesichts der epochemachenden Leistungen technischer Arbeit in jeglicher Gestalt, angesichts der Tatsache, daß diese Arbeit und diese Leistungen unserer Zeit ihr Gepräge verliehen haben. In dem Streben, an der hier als berechtigt und geboten erachteten Umwandlung mitzuarbeiten, wendet sich Vf. in erster Linie an den Ingenieur selbst, dessen sittliche, rechtliche und wirtschaftliche Pflichten in der Ausübung seines Berufes und im öffentlichen Leben erörtert werden, mit der Folgerung, daß bei Befolgung dieser Pflichten der Techniker auf die sich daraus für ihn ergebenden sittlichen und sozialen Rechte vollen Anspruch hat. In dieser Hinsicht gipfelt der Vf. in dem Satze, daß „nur der Ingenieur zur Leitung der gesamten technischen Tätigkeit des Staates und der Gemeinschaften, insbesondere aber zur allmählichen Ausgleichung der jetzt bestehenden sozialen Spannungen allein geeignet ist und zu dieser Aufgabe zielbewußt herangebildet werden muß". Die 4. Abteilung des Werkes umfaßt und analysiert die technischen Grundlagen der technischen Arbeit. Es werden Begriff und Zweck der technischen Arbeit, die Eigenschaften der Materie

[1]) Gr.-8°, XVI u. 986 Seiten, Verl. von Arthur Felix, Leipzig 1902.

und der technischen Materialien, sowie die einzelnen Energieformen erläutert und sodann die technischen Verfahren, Werkzeuge, App. und Maschinen unter dem einheitlichen Gesichtspunkte der Wechselwirkung zwischen Materie und Energie als Mittel zur Erzeugung, Aufbewahrung, Speicherung, Umwandlung, Weiterbewegung, Anwendung der Energie betrachtet. Diese neue einheitlich-energetische Betrachtungsweise der technischen Operationen und ihrer Hilfsmittel ist unleugbar ein interessanter Versuch, der den Technikern vieles Anregende und Beachtenswerte bieten wird und neue Gesichtspunkte und Zusammenhänge erschließt. Alles in allem kann das hervorragende Werk den beteiligten Kreisen zu eingehendem Studium nur warm empfohlen werden. *Kp.*

Koppe-Husmann. Anfangsgründe der Physik mit Einschluß der Chemie und mathematischen Geographie. 1. Teil. Vorbereitender Lehrgang [1]). — Die Anfangsgründe der Chemie sind in diesem für die Unterstufe (Obertertia und Untersekunda) bestimmten 1. Tle. des bekannten Lehrbuches auf etwa 50 Seiten recht sachgemäß dargestellt. Neue Ausdrücke wie „Hydrobasis" sollten in einem Anfangslehrbuch nicht eingeführt werden. *A.*

Lothar Meyers Grundzüge der theoretischen Chemie. 3. Aufl., neu bearbeitet von E. Rimbach [2]). — Nach 10jähriger Pause ist das altbekannte Werk von neuem erschienen, wobei der Bearbeiter die Aufgabe hatte, die gewaltigen Fortschritte der theoretischen Chemie in diesem Zeitraume in das alte, etwas knappe Gewand einzupassen. Dies hat er in durchaus sachgemäßer Weise ausgeführt und sich im übrigen bemüht, das Buch mehr als früher dem Unterrichtsbedürfnis des eigentlichen Studierenden anzupassen. Ob es didaktisch richtig ist, die Elektrochemie, insbesondere die Ionentheorie, die so tief gerade in die dem Anfänger vertrauten Gebiete der Experimentalchemie eingreift, erst ganz am Schluß zu behandeln, mag dahingestellt bleiben. *A.*

J. H. van 't Hoff. Acht Vorträge über physikalische Chemie, gehalten auf Einladung der Universität Chicago, 20. bis 24. Juni 1901 [3]). — Der berühmte Gelehrte hat diese Vorträge auf Einladung der Universität Chicago gelegentlich der 10jährigen Gedenkfeier ihrer Begründung gehalten. Auf eine Einleitung, in welcher auf die Entstehungsgeschichte der physikalischen Chemie, ihre Stellung zu Physik und Chemie, sowie auf ihre Bedeutung an dem Beispiele der Lehre vom osmotischen Druck hingewiesen wird, folgen die eigentlichen acht Vorträge. In diesen unterwirft der Vf. nacheinander die Beziehungen der physikalischen Chemie zur reinen und angewandten Chemie, zur Physiologie und zur Geologie unter Hervorhebung besonders typischer Fälle und charakteristischer Beispiele einer geistvollen Betrachtung. Daß bei der überragenden Bedeutung van 't Hoffs der mitgeteilte Stoff nicht nur eine Fülle von Anregungen enthält, sondern auch durch den Reiz des

---

[1]) 27. Aufl. des ursprünglichen Werkes. Ausgabe B in 2 Lehrgängen. Neu herausgeg. und bearbeitet von A. Husmann. 6. Aufl. 8°. 226 Seiten. Mit 176 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Essen, G. D. Baedeker, 1903. — [2]) Gr.-8°. XI u. 253 Seiten, mit Textfigg. u. 1 lithographierten Tafel. Leipzig, Breitkopf u. Härtel, 1902. — [3]) 8°, 81 Seiten. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, 1902.

Vortrages ungemein fesselt, bedarf keiner weiteren Ausführung. Referent verzichtet darauf, auf Einzelheiten hier einzugehen, und verweist statt dessen auf die mit einem hohen Genuß verbundene Lektüre des Werkes selbst. *Kp.*

Fr. Rüdorff. Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Völlig neu bearbeitet von Robert Lüpke. I. Teil. Anorganische Chemie [1]). — Das seit mehr als 30 Jahren verbreitete Unterrichtsbuch hat durch den neuen Bearbeiter, der durch seine „Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis" als Didaktiker rühmlichst bekannt ist, eine gänzlich veränderte Gestalt bekommen. Die modernen Lehren, besonders die Anwendung des Energieprinzips auf chemische Vorgänge, die Lösungstheorie, die Ionentheorie sind nicht nur eingefügt, sondern der gesamte Unterrichtsstoff ist davon durchdrungen. Immer sind Versuche, durch treffliche Abbildungen erläutert, zur Grundlage gemacht, und neue Begriffe nur im Anschluß an Tatsachen nach und nach entwickelt. Die praktischen Anwendungen der wissenschaftlichen Ergebnisse sind ebenfalls in den Text verflochten, außerdem aber noch einige wichtige Gebiete der chemischen Technologie (Beleuchtungswesen, Sprengstoffe, Glasindustrie, Keramik), ferner Spektralanalyse und Photochemie in einem Anhange eingehend behandelt. Der reiche Inhalt des Grundrisses geht wohl über den eigentlichen Zweck etwas hinaus, doch kann ja dem Lehrer die nötige Beschränkung im Unterrichtsstoff vorbehalten bleiben. *A.*

F. W. Clarke. Die Entwickelung der Chemie [2]). — Die vorliegende Schrift, die der American Chemical Society von ihrem Präsidenten vorgelegt wurde, gibt zunächst eine Übersicht über die Entw. der Chemie während der letzten 100 Jahre, um hieran eine Erörterung der Aufgaben zu knüpfen, die ihrer Lösung noch harren. Im wesentlichen haben vier Faktoren dazu beigetragen, die Chemie auf ihren heutigen Standpunkt zu führen: die private Forschung, die der Technik, der staatlichen Laboratorien und hauptsächlich die der Universitäten und Hochschulen. In welcher Weise sich die Tätigkeit der vier Faktoren verteilt, wird erörtert und die ungleichmäßige Entwickelung der organischen, anorganischen und physikalischen Chemie begründet. Die beiden Hauptprobleme, welche die Chemie in Zukunft zu bearbeiten hat, bestehen in der Erforschung der Natur der Materie und der Natur der Kraft, welche die einzelnen Stoffe miteinander vereinigt und in Verb. hält. Bei der Besprechung der Einzelaufgaben, die zur Lösung dieser Fragen beitragen, tritt Vf. für eine kräftige Förderung der anorganischen Chemie ein. Hier sollte eine systematische Bearbeitung der verschiedenen Gebiete vorgenommen worden, die dem Einzelforscher natürlich nicht möglich ist. Da außerdem viele Aufgaben den letzteren nicht zur Bearbeitung einladen, weil sie trotz mühsamer Arbeit keinen glänzenden Erfolg versprechen, so fordert Vf. die Errichtung von Anstalten nach Art der Physikalischen Reichsanstalt in Berlin auf Staatskosten oder mit Hilfe der chemischen Großindustrie, die in systematischer Arbeit die vorhandenen Lücken ausfüllen. *Wö.*

---

[1]) 12. Auflage, gr.-8°. XV u 446 Seiten, mit 290 Holzschn. u. 2 Tafeln. Berlin, H. W. Müller, 1902. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 117—138.

M. Berthelot. Über Lavoisiers Laboratoriumstagebücher [1]). — In dem aus 14 Büchern bestehenden Laboratoriumsjournal Lavoisiers, das 1891 von Berthelot veröffentlicht wurde, fehlte das 2. Buch. Dieses wurde von Arago, dem von der Witwe Lavoisiers dessen handschriftlicher Nachlaß übergeben war, der Bibliothek von Perpignan geschenkt, wo es jetzt gefunden wurde. Vf. gibt eine Besprechung seines Inhaltes, von dem nur die wichtigen Berichte über die Verbrennung von Diamant und über die „Calcinierung" von Blei und Zinn in hermetisch verschlossenen Gefäßen erwähnt seien. *Wö.*

Hugh Marshall. Vorschlag, betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache [2]). — Das Umkehrbarkeitssymbol, das auch den Begriff der Gleichheit zum Ausdruck bringt, kann leicht mit den besonders in der organischen Chemie gebrauchten umgekehrten Pfeilen verwechselt werden, die unter Fortlassung der Nebenprodd. nur anzeigen sollen, daß jeder der zwei betreffenden Stoffe als Ausgangspunkt für die Darst. des anderen benutzt werden kann:

$$C_6H_4 < {}^{CH_2}_{CH_2} > C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} C_6H_4 < {}^{CH}_{CH} > C_6H_4.$$

Zwecks Ermöglichung einer präziseren schematischen Darst. chemischer Rkk. werden einige praktische Vorschläge gemacht. *Wö.*

James Hancock Brinkworth und Geoffrey Martin. Über den wärmelosen Zustand der Materie, eine Erweiterung der kinetischen Theorie [3]). — Setzt man einen festen Stoff in einem unbegrenzt widerstandsfähigen, völlig starren Cylinder von gut wärmeleitendem Material, der sich in einem Thermostaten befindet, allmählich immer höheren Drucken aus, so werden schließlich die Moll. in unmittelbare gegenseitige Berührung gebracht, jede Bewegung wird aufgehoben, d. h. der Körper besitzt die Temperatur des absoluten Nullpunktes, obwohl er sich in gut leitender Verb. mit einem Stoff höherer Temperatur befindet. Der Druck, der die Einstellung des Temperaturgleichgewichts verhindert, wird um so niedriger sein, je niedriger die Temperatur ist, und zwar wird zu jeder Temperatur ein bestimmter Minimaldruck gehören, der aber wahrscheinlich nur in der Nähe des absoluten Nullpunktes realisierbar ist. Der in Betracht kommende Gesamtdruck setzt sich zusammen aus dem äußeren Druck und dem inneren, der gegenseitigen Anziehung der Moll. entstammenden Druck. Kühlt man also einen Körper ab, so wird es, selbst bei dem äußeren Druck Null, eine dem inneren Druck entsprechende Temperatur oberhalb des Nullpunktes geben, bei der bereits der wärmelose Zustand erreicht ist. Nur bis zu dieser Temperatur kann der Körper kontinuierlich abgekühlt werden; in diesem Punkte fällt die Temperatur plötzlich auf Null absolut. Jene Temperatur wird von den Vffn. Wärmepunkt genannt. Er ist analog dem Smp. und Sdp. für jede Substanz charakteristisch und wächst im allgemeinen mit dem Mol.-Gew. Die äußerlich verschwundene Wärme, die analog der Schmelzwärme ist, wird starting energy genannt. *Wö.*

---

[1]) Compt. rend. 135, 549. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 103—106. — [3]) Chem. News 85, 194—195.

Th. W. Richards. Die mögliche Bedeutung der Änderung des Atomvolumens[1]). — Aus den für die Mol.-Voll. von Metalloxyden gegebenen Zahlen folgt, daß der Überschuß des Vol. des Oxyds über den von dem entsprechenden Gewicht des Metalles eingenommenen Raum die verschiedensten Werte, sogar sehr stark negative (bei Na_2O), annehmen kann. Hieraus geht hervor, daß das Atomvol. keine Konstante ist, sondern von der Umgebung abhängt. Die eingetretene Kontraktion, die Änderung des Atomvol., kann in erster Annäherung als ein Maß für die Ursache der Kontraktion, nämlich den Druck, gelten und damit für ein Maß der den Druck hervorrufenden Affinität. Es wird zunächst die Selbstaffinität einiger Metalle durch den inneren Druck bestimmt, unter dem die Metallteilchen stehen, und zwar durch Messung der Arbeit, welche die dem Metalle zwecks Volumvergrößerung zugeführte Wärme leistet. Der innere Druck ergibt sich aus der Gleichung $Cdt = Pdv$, wo C die molekulare Wärmekapazität, t die Temperatur und v das Vol. ist. Es wird ferner auf einen gewissen Zusammenhang hingewiesen zwischen der Kompression der Stoffe und ihrer Tendenz, sich miteinander zu verbinden. Ordnet man die Hydroxyde einer Anzahl Metalle nach der Größe der Kontraktion, die bei der Vereinigung von Metall und Hydroxyl stattfindet, so erhält man dieselbe Reihenfolge wie in der elektrochemischen Spannungsreihe. Daß die chemische Affinität eine reciproke Funktion der Masse ist, wird wahrscheinlich gemacht. Zur Erklärung einer großen Anzahl von Tatsachen wird eine Atomhypothese vorgeschlagen, die in einem Atom ein kompressibles Kraftfeld sieht mit zwei anziehenden Eigenschaften, der chemischen Affinität und der Gravitation, die beide bei chemischen Rkk. ins Spiel kommen. Das Hauptergebnis der Abhandlung ist folgendes Postulat: Das Atomvol. ist nicht konstant, sondern eine Funktion von Druck und Temperatur und wahrscheinlich von der elektrischen Spannung. *Wö.*

Th. W. Richards. Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atomhypothese[2]). — Dem früher[3]) mitgeteilten qualitativen Beweismaterial über die Bedeutung der Änderung des Atomvol. werden angenähert quantitative Belege hinzugefügt. Es wird gezeigt, daß die bei einer chemischen Verb. eintretende Kontraktion angenähert proportional der entwickelten Wärme ist. Die Berechnung der Arbeit, welche wahrscheinlich zur Kompression je eines g-Atoms Na und Cl in dem von 1 Mol. NaCl eingenommenen Raum nötig wäre, ergibt eine Arbeit von der Größenordnung wie die tatsächlich gebildete Wärme. Aus diesen Tatsachen und Berechnungen wird der Schluß gezogen, daß die Wärmetönung chemischer Rkk. hauptsächlich von der Energie herrührt, welche zu der während der Rk. eintretenden Kontraktion nötig ist. In analoger Weise wird die bei der Adsorption, Adhäsion und Änderung der allotropen Form auftretende Wärmetönung gedeutet. Im 2. Teile der Abhandlung wird die Frage des Mechanismus, durch den diese Arbeit in Wärme verwandelt wird, diskutiert und hier-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 169—184. — [2]) Daselbst, S. 597—610; Chem. News 86, 81—83. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

bei die neue Atomhypothese benutzt, welche in den Atomen nicht starre Kerne sieht, die von einem freien Raume umgeben sind, sondern kompressible Gebilde. Es wird schließlich auf eine Reihe von Tatsachen hingewiesen, die sich zwanglos mit der neuen Hypothese erklären lassen, und ein ausführliches Programm der weiterhin anzustellenden Versuche mitgeteilt. *Wö.*

Th. W. Richards. Die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. III. Die Beziehung zwischen Änderung der Wärmekapazität und Änderungen der freien Energie, Reaktionswärme, Volumänderung und chemischen Affinität [1]). — Die Ergebnisse, die bei der Diskussion der obigen Beziehungen erhalten werden, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. 1. Für Rkk., die sich, unbeeinflußt von Konzentrationswirkungen, abspielen und bei denen die gesamte Wärmekapazität konstant bleibt, gilt die Beziehung: Änderung der freien Energie = entwickelte Wärme, also die Berthelotsche Regel, deren häufige Gültigkeit in dem annähernden Zutreffen obiger Bedingungen begründet ist. 2. Verminderung der Wärmekapazität hat Vergrößerung der entwickelten Wärme zur Folge und umgekehrt. 3. Ein hinzukommender unausgeglichener Druck beeinflußt den Betrag der Änderung der freien Energie. Neben diese Verallgemeinerungen von Tatsachen werden einige hypothetische Schlüsse gestellt, die sich aus den Betrachtungen des Vfs. ergeben: 1. Es wird ein Unterschied zwischen endothermen und pseudoendothermen Rkk. gemacht. 2. Ein von osmotischen Einflüssen freies Maß für die gesamten Affinitäten würde sich ergeben, wenn man die Änderung der Wärmekapazität kennen würde und dementsprechend die Änderung der Gesamtenergie korrigieren könnte. 3. Ein Maß für die Gesamtaffinität ließe sich ferner in der Arbeit finden, die nötig wäre, zwei einzelne Stoffe mittels äußeren Druckes und unter ähnlichen Bedingungen auf denselben Raum zusammenzupressen, den sie nach ihrer chemischen Vereinigung einnehmen würden. 4. Bei Abwesenheit einer Konzentrationswirkung liegt die „Anziehungsenergie“ einer gegebenen Rk., d. i. die Summe von Arbeit, welche von allen denjenigen Tendenzen verrichtet wird, die eine *positive* Anziehung ausüben (Chemismus, Gravitation, elektrische Anziehung), wahrscheinlich zwischen der Änderung der freien Energie und der Änderung der Gesamtenergie. 5. Die Hypothese kompressibler Atome ist mit beiden Energiegesetzen im Einklang. *Wö.*

H. Stanley. Ein Zwischenzustand zwischen Gas und Flüssigkeit [infragaseous state] [2]). — Vf. betrachtet das Verhalten eines Gases, das unter einem konstanten endlichen Druck, der kleiner als der kritische ist, bis zum absoluten Nullpunkte abgekühlt wird. Die hier infolge Molekularanziehung auftretenden erheblichen Drucke bewirken, sobald sie den kritischen Wert erreichen, einen Zwischenzustand zwischen Gas und Flüssigkeit („infragaseous“ state). *Wö.*

A. Stanley Mackenzie. Die Teilbarkeit der Atome [3]). — So vortreffliche Dienste die Atomtheorie auch geleistet hat und noch leistet als ein mechanisches oder auch mathematisches Modell der Wirklich-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 129—154; Chem. News 86, 91—94. — [2]) Chem. News 85, 217. — [3]) J. Frankl. Inst. 153, 451—468.

keit, so ist sie augenscheinlich doch nicht geeignet, die Frage der Teilbarkeit der Atome bzw. des Urstoffs, aus dem die von uns als Elemente bezeichneten Stoffe sich gebildet haben, ihrer Lösung näher zu bringen. Weit aussichtsreicher scheint dem Vf. die sogenannte Korpuskulartheorie, zu deren Aufstellung eine Reihe von Tatsachen aus dem Gebiete der Strahlungserscheinungen geführt haben, bei denen wir es also hiernach mit einem eigentümlichen Zustande der Materie zu tun haben. Aus Versuchen von Lenard, Becquerel, J. J. Thomson u. a. ergab sich die Masse einer negativ geladenen Korpuskel (eines negativen Elektrons) zu etwa $^1/_{1000}$ der Masse des Wasserstoffatoms, und zwar für alle Stoffe gleich groß (etwa $3 \cdot 10^{-26}$ g), während das Elementarquantum der positiven Elektrizität immer mit einer wechselnden Masse von der Größenordnung einer gewöhnlichen Mol. verbunden erscheint. In den negativen Elektronen ist vielleicht der Urstoff zu sehen. *Wö.*

P. de Heen. Dynamik der Ionen [L'iodynamisme][1]). — Die kleinsten Teilchen der Stoffe werden als Aggregate von Ionen aufgefaßt, die sich um ein Mol. gruppieren. Die Stoffe, welche Ionen auszutauschen vermögen, werden als iodynamisch (dissoziierend), diejenigen, welche es nicht können, als aniodynamisch (nichtdissoziierend) bezeichnet. Eine große Reihe bekannter Erscheinungen wird in dieser Anschauungsweise erklärt. Der 2. Teil der vorliegenden Arbeit bringt eine eingehende Begründung der Theorie, deren Hypothese lautet: 1. Alle Körper sind von einer Atmosphäre in Wirbelbewegung befindlicher Elemente umhüllt, die Elektronen heißen; 2. jedes Elektron stellt einen kleinen konischen Wirbel dar, dessen Bewegungsenergie unveränderlich ist. Die Spitze des Kegels bildet das positive Ende, die Basis das negative; positiv geladene Körper sind also von konischen Wirbeln umgeben, deren Spitzen nach außen gerichtet sind. *Wö.*

H. V. Ridout. Die Größe der Atome[2]). — Die absolute Größe eines Wasserstoffions bzw. Atoms wird aus der Größe eines Kugelpaares berechnet, welches die zur Elektrolyse einer bestimmten Wassermenge notwendige Elektrizitätsmenge bei bekannter Potentialdifferenz aufzunehmen vermag. Es ergibt sich das Resultat, daß rund $114^1/_2$ Mill. H-Atome notwendig sind, um eine Linie von 1 cm Länge zu bilden. Dieser Wert kommt der wahren Größe am nächsten, da nach dieser Methode der obere und untere Grenzwert der Atome ermittelt werden kann. *Wö.*

Vierter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte. [Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert][3]). — Unter geringer Beteiligung (18 Einzelstimmen) erfolgte durch die große internationale Atomgewichtskommission die Wahl einer engeren internationalen Kommission zur fortlaufenden Bearbeitung der Atomgewichtstabelle. Zu Mitgliedern wurden gewählt: W. Clarke, T. E. Thorpe und K. Seubert; Vorsitzender ist W. Clarke. *Wö.*

Bericht der internationalen Atomgewichtskommission: F. W. Clarke, E. Thorpe, K. Seubert[4]). — Im Gegensatz zu der

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 20—28, 107—150. — [2]) Chem. News **86**, 231. — [3]) Ber. **35**, 1240, 4028—4030. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 1305; Gazz. chim. ital. **32**, II, 393.

Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft wird auf eine entscheidende Stellungnahme zur Atomgewichtseinheit verzichtet und der Hauptwert anf die genaue Nachprüfung der Atomgeww. gelegt. Als erstes Ergebnis ihrer Tätigkeit schlägt die Kommission eine Reihe von Atomgewichtsänderungen vor und teilt unter Berücksichtigung dieser eine vollständige auf H = 1 und O = 16 berechnete Atomgewichtstabelle mit. *Wö.*

F. W. Clarke. Neunter jährlicher Bericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen [1]. — Es wird über die Neubestimmung einer Anzahl Atomgeww. berichtet. Das Verhältnis AgBr : 100 Ag wurde sorgfältigst von neuem bestimmt, desgleichen die Atomgeww. von Ca, As, Sb, Te, W, U, La, Pr, Nd und Th. Die die Wahl der Bezugseinheit betreffende Streitfrage wird erörtert, und schließlich werden die Atomgewichtstabellen von Richards, Clarke und der Deutschen chemischen Gesellschaft nebeneinander gestellt, die beiden letzteren sowohl für O = 16 als auch H = 1 berechnet. *Wö.*

H. Erdmann. Der neunte Jahresbericht der amerikanischen Kommission für Atomgewichte [2]. — Vf. bespricht die von der Kommission vorgeschlagenen Atomgewichtsänderungen und bringt eine auf die Wasserstoffeinheit bezogene Atomgewichtstabelle. *Wö.*

F. W. Clarke. Die Berechnung von Atomgewichten [3]. — Bei Berechnung von Atomgeww. werden in den meisten Fällen sämtliche Fehler auf die zuletzt bestimmte Konstante angehäuft. Dieses unwissenschaftliche Verfahren sollte durch eine Berechnungsart, die Methode der kleinsten Quadrate, ersetzt werden, welche den Einfluß jedes Fehlers berücksichtigt, indem sie jeder Messung, in diesem Falle also jedem Verbindungsgewichtsverhältnis, ein Gewicht beilegt, das dem Quadrat seines wahrscheinlichen Fehlers umgekehrt proportional ist, und die Unbekannten so bestimmt, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird. Differenziert man den letzteren Ausdruck partiell nach den zu bestimmenden Größen und setzt diese Differentialquotienten = 0, so erhält man so viel „Normalgleichungen“, als Unbekannte vorhanden sind. Als Beispiel wird eine Berechnung durchgeführt von 7 Verbb.-Geww. (Ag, Cl, Br, J, N, Na, K) aus 30 Verbindungsgewichtsverhältnissen, aus denen 7 Normalgleichungen gebildet waren. Die Genauigkeit der erhaltenen Atomgeww. würde noch vergrößert werden, wenn jede der Gleichungen gleichzeitig alle 7 Unbekannten enthielte, wenn also 49 Verhältnisse zur Verfügung ständen. Sollten auch noch die Atomgeww. von C und S mit gleicher Genauigkeit ermittelt werden, so müßten 40 bis 50 neue Verhältnisse genau bestimmt werden, eine Aufgabe, die sich nur durch Vereinigung mehrerer Forscher durchführen ließe. *Wö.*

Josef Schmidt. Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte [4]. — Das allgemeine Massenwirkungsgesetz wird als gültig für die chemische Anziehung angenommen; es wird ferner angenommen, daß jedem

[1] Amer. Chem. Soc. J. 24, 201—215. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 15, 669—670. — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 32, 219—226. — [4] Daselbst 31, 146—153.

chemischen Verbindungswerte eines Atoms ein ganz bestimmter Teil des Atomgew. entspricht, und daß mit Ausnahme des ganz aus aktiver Masse bestehenden Wasserstoffatoms jedes Atom noch einen chemisch unwirksamen Teil a enthält. Besitzt der *einem* Verbindungswert entsprechende chemisch wirksame Teil die Größe b, so stellt $a + b$ das Atomgew. eines einwertigen Elementes dar, $a_1 + b_1 + b_2$ das eines zweiwertigen usw. Sind nun die a-Werte für benachbarte Elemente gleich, die b-Werte in jedem Element unter sich gleich, sind schließlich die den Quadraten der b-Werte proportionalen Anziehungskräfte zwischen gleichartigen Atomen bei ähnlichen Elementen immer dieselben, so lassen sich bei Annahme zweier Atomgeww. die „Grundzahlen“ a und b und damit die übrigen Atomgeww. derselben Horizontalreihe des periodischen Systems mit einem gewissen Grade von Annäherung berechnen. Bei den Elementen mit wechselnder Wertigkeit (N, S, Cl) nimmt Vf. eine gegenseitige Bindung der stets paarweise hinzutretenden „Valenzen höherer Ordnung“ an und führt diese Annahme rechnerisch ein. Die Atomgeww. der in der 2., 3. und 4. Horizontalreihe des periodischen Systems stehenden Elemente lassen sich bei Einführung einer dritten Grundzahl mit ziemlicher Genauigkeit berechnen. Für die folgenden Reihen wird die Berechnung unsicher. *Wö.*

J. H. Vincent. Allgemeiner numerischer Zusammenhang zwischen den Atomgewichten [1]). — Die empirische Gleichung $W = (n + 2)^{1,21}$, wo W die Atomgewichtszahl (H = 1) und n die Reihe der ganzen Zahlen von 1 bis 58 darstellt, erlaubt eine Berechnung der Atomgeww. von Li bis Sa ohne jede Lücke mit ziemlicher Annäherung; die prozentuale Abweichung betrug in 38 Fällen weniger als 2 Proz.; nur in 1 Falle (Ca) erreichte sie 5,8 Proz. Auf die übrigen Elemente läßt sich die Formel in der Gestalt $W = N^{1,21}$ anwenden, jedoch bleiben so 13 unausgefüllte Lücken. *Wö.*

Alois Bilecki. Über Atomgewichtszahlen [2]). — Eine Anzahl Atomgeww. wird vom Vf. unter der Annahme O = 1 umgerechnet. Hierbei treten die zwischen den Atomgeww. vorhandenen einfachen Zahlenbeziehungen etwas stärker hervor, als dies bei den auf H = 1 bezogenen Zahlen der Fall ist. Er hält dies für eine Stütze einer modifizierten Proutschen Hypyothese, die an Stelle des Wasserstoffs einen leichteren hypothetischen Grundstoff setzt. *Wö.*

Arthur Marshall. Die Verhältnisse der Atomgewichte [3]). — Die Unrichtigkeit der Proutschen Hypothese sowohl für O = 16 als auch für H = 1 als Grundlage hat den Vf. veranlaßt, für diesen besonderen Zweck eine andere Basis zu suchen. Er findet, daß die Atomgewichte von Cl, Br, J und Ag, mit dem gemeinsamen Faktor 2,53868 multipliziert, zu ganzen Zahlen führen; diejenige von Li, NH_4, K und Rb geben, mit dem Faktor 1/1,004 multipliziert, ganze Zahlen und ebenso die horizontale Reihe von V bis Zn, wenn man sie mit dem gemeinsamen Faktor 1,0551 multipliziert. Zwischen den erwähnten Regelmäßigkeiten und den Phänomenen des Isomorphismus scheint ein Zusammenhang zu bestehen. *Wö.*

---

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 103—115; Ref. Chem. Centr. 73, II, 317. — [2]) Chemikerzeit. 26, 399. — [3]) Daselbst, S. 663—664.

Cecil Hollins. Atomgewichtseinheiten und Prouts Hypothese[1]. — Der Grund für den Mißerfolg der Proutschen Hypothese liegt nach Ansicht des Vfs. nur in der Wahl der Atomgewichtseinheit. Von 17 ausgewählten Elementen zeigen für H = 1 nur 3 ganzzahlige Atomgeww. (genau bis auf eine Decimale). Setzt man O = 16, dividiert man also die auf H = 1 bezogenen Zahlen durch 0,9925, so nähern sich von diesen bereits 6 Atomgeww. ganzen Zahlen. Vf. bewirkt nun durch Division mit 0,99877 bzw. 0,99867, daß von den 17 Atomgeww. 10 bzw. 15 in ganze Zahlen übergehen. Die Zahl 0,99877 ergibt sich als Mittelwert der Quotienten, die man aus den auf H = 1 bezogenen Atomgeww. und den nächsten ganzen Zahlen bildet. Der zweite Faktor ergibt sich analog aus den mittels des ersten Faktors umgerechneten Zahlen. *Wö.*

G. H. Woollatt. Atomgewichtseinheit und Prouts Hypothese[2]. — Hollins Berechnungen (vgl. vorstehendes Referat) werden kritisiert, insbesondere wird bemängelt, daß zur Berechnung von Atomgeww., die zum mindesten in der zweiten Decimale unsicher sind, Zahlen mit fünf Decimalen verwendet werden. *Wö.*

William Ackroyd. Die irdische Verteilung der Elemente in Beziehung zu ihren Atomgewichten[3]. — Vf. nimmt an, daß die Elemente mit Ausnahme der Halogene im umgekehrten Verhältnis ihres Handelspreises verbreitet sind. Das Verhältnis der Verbreitung der Halogene ergibt sich aus dem Halogengehalt des Meeres. Beim Vergleich der Zahlen einer periodischen Gruppe ergibt sich, daß die Verbreitung der entsprechenden Elemente sich umgekehrt wie das Atomgewicht verhält. Es sollen sich demnach Atomgewicht und Verbreitung eines Elementes umgekehrt proportional sein. Die Ausnahmen von dieser Regel, die man bei den leichtesten Nichtmetallen und bei den schwersten Metallen findet, werden durch das stärkere Vorkommen der leichtesten Nichtmetalle auf den anderen Planeten erklärt. *M.*

Heinrich Biltz. Zur Kenntnis des Periodensystems der Elemente[4]. — Didaktische Schwierigkeiten, welche die Metalle der seltenen Erden ebenso wie die 8. Gruppe des Systems verursachen, sucht Vf. zu beseitigen, indem er die 3 Gruppen 1. Mn, Fe, Ni, Co, 2. Ru, Rh, Pd. 3. Os, Ir, Pt wegen der außerordentlich kleinen Atomgewichtsdifferenzen, welche die Glieder jeder Gruppe untereinander aufweisen, sozusagen als Vierlings- bzw. Drillingselemente auffaßt und jede Gruppe an die Stelle eines Elementes setzt: Gruppe 1 an die Stelle des Mn, die beiden anderen an die Stelle seiner Homologen. Für die einzelnen Gruppen werden die Symbole ΣFe, ΣPd und ΣPt eingeführt. Von den Metallen der seltenen Erden werden vorläufig nur La, Ce, Pr, Nd als Cergruppe zusammengefaßt. Die Elemente dieser Gruppen werden als Untergruppen des periodischen Systems besonders klassifiziert. *Wö.*

Robert Hart Bradbury. Ein Bericht über einiges aus der neuen Literatur des periodischen Systems[5]. — Es wird ein Bericht gegeben über die Diskussion der Placierungsfrage einiger Elemente im periodischen System. Erörtert wird die Stellung des Wasserstoffs und

---

[1]) Chem. News 86, 147. — [2]) Daselbst, S. 173. — [3]) Daselbst, S 187—188. — [4]) Ber. 35, 562—568, 4241. — [5]) J. Frankl. Inst. 154, 283—290.

der inerten Gase, die als 8. Gruppe mit der Wertigkeit 0 den Übergang von den positivsten zu den negativsten Elementen bilden. Wie wenig die Elemente der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) als Übergang von Mn (Gruppe 7) zu Cu (Gruppe 1) geeignet sind, wird gezeigt und über die von Biltz[1]) getroffene Anordnung zur Beseitigung dieser Unstimmigkeit hingewiesen. *Wö.*

Henry E. Armstrong. Die Klassifikation der Elemente[2]). — Die bisher übliche Anordnung des periodischen Systems in Oktaven (8 Vertikalreihen) ist durch nichts gerechtfertigt. Da die Differenz zwischen aufeinander folgenden Elementen meist nur (etwa) eine Einheit, zwischen homologen Elementen von niedrigerem Atomgew. (etwa) 16 Einheiten beträgt, so wurde eine Anordnung in 16 Vertikalreihen gewählt, und zwar erfolgte sie nach dem Prinzip, daß die zu derselben Familie gehörigen Elemente in die passende Reihe kamen. Abgesehen von einer beträchtlichen Anzahl Lücken kommen einige Unstimmigkeiten vor (das aktivste Element F befindet sich neben dem trägsten A, Be steht nicht mehr in der Reihe der alkalischen Erdmetalle, sondern daneben usw.); hierfür wird eine Erklärung zu geben versucht. Dagegen finden die Elemente der Fe- und Pt-Gruppe einerseits und die Metalle der seltenen Erden andererseits, die sonst ganz aus dem System herausfielen, in der 4. bzw. 8. Vertikalreihe Platz. Außer diesen beiden Vertikalreihen weist noch die 12. Element*egruppen* auf, während die übrigen Reihen nur Einzelelemente enthalten. *Wö.*

Hugh Ramage. Ein vergleichendes Studium der Spektren, Dichtigkeiten und Schmelzpunkte einiger Gruppen von Elementen und die Beziehung zwischen Eigenschaften und Atomgewicht[3]). — Von den 3 Arten von Spektren: Flammen-, Bogen- und Funkenspektren, dienen die ersten hauptsächlich zur experimentellen Feststellung der Gesetze, nach denen die Verteilung der Linien in den Spektren erfolgt. Das Studium der komplizierteren Funkenspektren liefert die Methoden zur Auswahl der korrespondierenden Linien in den Spektren. Die Metalle (19 wurden untersucht) zerfallen nach ihren Spektren in Gruppen, die mit denen des periodischen Systems übereinstimmen. Die Verbindungslinien zwischen den Gliedern der einzelnen Gruppen verlaufen nicht stetig; sie weisen gewisse Knicke auf, und zwar zeigt sich einer in der Gruppe der Alkalimetalle zwischen Na und K, ein anderer zwischen der dreifachen Linie des Mg und denen des In, Cd und Hg. Mit zunehmendem Atomgew. wandern die korrespondierenden Linien nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums zu, während mit zunehmender Valenz eine noch stärkere Verschiebung der Linien nach der anderen Seite statthat. Bei den Elementen Cu, Ag und Au, bei denen die Verbindungslinien eine merkwürdige Form haben, spielen noch andere Ursachen mit. Die Diagramme, welche die Schwingungszahlen der Linien 1. in Abhängigkeit von den Atomgeww. und 2. von ihren Quadraten darstellen, geben eine Bestätigung der Rydbergschen[4]) Beobachtung, nach welcher die Differenz v zwischen den Schwingungs-

---

[1]) Vgl. das vorangehende Ref. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 86—94. — [3]) Daselbst, S. 1—27. — [4]) Kongl. Svenska Vetensk. Akad. Handl. 1890, vol. 23, Nr. 11.

zahlen der Doppellinien einerseits und zwischen den weiter entfernten 2 Linien der Tripeln andererseits mit zunehmendem Atomgew. wächst, und zeigen, daß v in speziellen Familien stark vom Atomgew. abhängt. Diagramm 2 läßt erkennen, wie sich die Verbindungslinien homologer Doppellinien und Tripeln mit abnehmendem Atomgew. einander nähern und sich auf der Nullinie der Atomgeww. schneiden. Den Beschluß der Arbeit bildet eine vergleichende Untersuchung der DD. und Smpp. einiger Elementegruppen, aus der hervorgeht, daß die Eigenschaften der Elemente stark von ihrer Struktur abhängen. *Wö.*

Geoffrey Martin. Mathematischer Ausdruck des Wertigkeitsgesetzes im periodischen System und die Notwendigkeit der Annahme wechselnder Valenz bei den Elementen der ersten drei Gruppen [1]). — Auf analytisch-geometrischem Wege wird in elementarer Weise die Gleichung $v^2 - n^2 - 8(v - n) = 0$, in der v die Valenz, n die Ordnung der Vertikalgruppe des periodischen Systems bezeichnen, abgeleitet als ein mathematischer Ausdruck für die Veränderlichkeit der Wertigkeit eines Elementes mit seiner Stellung im periodischen System. Für Gruppe 4 bis 8 gibt die Gleichung, deren 2 Wurzelwerte für v gemäß ihrer Ableitung die höchste und niedrigste Wertigkeit darstellen, nur bekannte Tatsachen wieder, z. B. für Cl $n = 7$, $v = 1$ oder 7; für S $n = 6$, $v = 2$ oder 6 usw. Die niedrigste Wertigkeit zeigt ein Element, wenn es sich mit Radikalen entgegengesetzter elektrischer Polarität, seine höchste, wenn es sich mit solchen gleicher Polarität verbindet. Dem obigen Gesetz zufolge müssen die Elemente der drei ersten Gruppen wechselnde Wertigkeit haben. Neuere Untersuchungen sprechen auch dafür; es zeigen die metallischen Elemente der ersten 3 Gruppen wechselnde Wertigkeit in ihren Verbindungen mit anderen Metallen, und zwar besitzen sie hier ihre höchste Wertigkeit in Übereinstimmung mit dem eben Gesagten. Das Gesetz Mendelejeffs, nach welchem die Summe der Wertigkeiten, die ein Element gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff besitzt, 8 beträgt, ist in der obigen Gleichung enthalten. *Wö.*

H. Stanley. Wertigkeit von Sauerstoff und Halogenen [2]). — Sauerstoff tritt zwei- und vierwertig auf. Verbb., in denen sich der Sauerstoff als vierwertig erweist, enthalten ihn meist mit gleichartigen Atomen verbunden; diese Verbb. sind von geringerer Beständigkeit als diejenigen, in denen er zweiwertig erscheint. Auf Grund der Eigenschaften und der Zerfallsprodukte kommt der Vf. zu folgenden Konstitutionsformeln: $\begin{matrix} \text{Na–O} \\ \mid \\ \text{Na–O} \end{matrix}$, dagegen Ba=O=O, $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}\!\!>$O=O und O=O=O.
Ferner $\text{H–Cl}\!<\!\begin{matrix} \text{O} \\ \mid \\ \text{O=O} \end{matrix}$, dagegen $\text{HCl}\!<\!\begin{matrix} \text{O–O} \\ \mid \\ \text{O–O} \end{matrix}$. Die Halogene weisen, wenn sie dreiwertig auftreten, eine bemerkenswerte Analogie zum Stickstoff auf, wie dies auch in den Formeln zum Ausdruck kommt: $\text{H–N}\!<\!\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}$, $\text{J–Cl}\!<\!\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ und $\text{H–J}\!<\!\begin{matrix} \text{J} \\ \text{J} \end{matrix}$. *Wö.*

[1]) Chem. News 86, 64. — [2]) Daselbst 85, 133.

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Battelli. Untersuchungen über das Boylesche Gesetz bei niedrigen Drucken [1]). — Über die vorliegende Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Wö.*

Lord Rayleigh. Über das Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber [3]). — Die fast vollkommene Gültigkeit des Boyleschen Gesetzes wurde bei sehr niedrigen Drucken (unterhalb 1,5 mm) in einer früheren Arbeit erwiesen [4]). Die zwischen diesen Drucken und dem Atmosphärendruck befindliche Lücke soll durch die vorliegende Untersuchung ausgefüllt werden. Für Drucke von annähernd 1 atm. genügt die Bestimmung mittels der gebräuchlichen Quecksilbersäule und kathetometrischer Ablesung (nach Regnault). Bei Drucken von etwa 0,1 atm. reicht die Genauigkeit dieser Methode nicht zu. Da die Prüfung des Boyleschen Gesetzes auf die Beantwortung der Frage hinauskommt, ob der Druck eines Gases auf den doppelten Betrag wächst, wenn sein Vol. auf die Hälfte red. wird, so wurden zwei Manometer mit je zwei festen Marken verwendet, deren vertikaler Abstand bis auf eine kleine zu berücksichtigende Abweichung derselbe war. Bei Parallelschaltung war dies leicht zu kontrollieren. Bei Hintereinanderschaltung, wobei also der Raum niedrigeren Druckes des ersten mit demjenigen von höherem Druck des zweiten in Verbindung steht, besitzt man eine Kombination, welche die Messung eines Druckes von doppeltem Betrage mit sehr großer Genauigkeit erlaubt; die Schwierigkeiten liegen in der genauen Volummessung und im Konstanthalten der Temperatur. Die an Wasserstoff und Luft angestellten Untersuchungen ergaben eine Bestätigung des Boyleschen Gesetzes in weitestem Umfange; bei Sauerstoff ist die Übereinstimmung viel weniger gut, die Abweichung geht aber nicht über $^1/_{4000}$ hinaus. Bei Argon ist die Abweichung fast ebenso groß wie bei Sauerstoff und liegt scheinbar auch außerhalb der Versuchsfehler, die $^1/_{10000}$ nicht überschreiten. Wasserstoff, Luft, Sauerstoff und Argon folgen also bei einer Genauigkeitsgrenze von etwa $^1/_{5000}$ dem Boyleschen Gesetz. Bei N_2O ist die Abweichung fast dreimal so groß, es erscheint, wie erwartet, von größerer Kompressibilität. *Wö.*

Ramsay und Steele. Dampfdichtebestimmungen [5]). — An verschiedenen Dämpfen werden genaue Bestimmungen ihrer Dichten, und zwar über ein großes Druckintervall, vorgenommen. Die Vff. bedienen sich der Gay-Lussacschen Methode, die gleichzeitig mit derselben Dampfprobe eine Messung der Kompressibilität gestattet. Mittels dieser Daten werden nach dem Vorgange Berthelots die relativen Gewichte der Gase miteinander verglichen. Durch Ermittelung der pv-Werte, die bei Zugrundelegung der Avogadroschen Regel den Dichten proportional sind, für verschiedene Drucke und durch graphische Extrapolation auf den Druck Null ergibt sich, daß die genauen Mol.-Geww., die sich für den Druck Null berechnen, nicht mit denjenigen übereinstimmen,

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 25, 308—365; Nuovo Cimento [5] 1, 5, 81. — [2]) Vgl. JB. f. 1901, S. 8. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 71—86. — [4]) Vgl. JB. f. 1901, S. 8. — [5]) Chem. News 86, 315.

die man aus den Atomgeww. ableitet. Bei der Diskussion ihrer Resultate erwägen die Vff. die Möglichkeit einer Abhängigkeit der Atomgeww. von dem Verhältnis, in welchem sie in den Verbb. vorhanden sind. *Wö.*

H. Erdmann. Notiz über die Bestimmung von Dampfdichten unter vermindertem Druck [1]). — Um die Mol.-Gew.-Best. bei vermindertem Druck zu vereinfachen, wird der Victor Meyersche App. durch eine Substanz von bekanntem Mol.-Gew. geeicht. Ist G die abgewogene Menge dieser Substanz, M ihr Mol.-Gew. und Δ die durch die Verdampfung hervorgerufene Druckvermehrung, so ist der Wert der Konst. $M\Delta/G$. Untersucht man bei gleichem Luftdruck eine zweite Substanz vom unbekannten Mol.-Gew. m, so ist, wenn g die eingewogene Menge und δ die dadurch hervorgerufene Druckvermehrung ist, $m = \frac{M.\Delta.g}{G.\delta}$. So kann man bei gleichem äußeren Druck leicht viele Mol.-Gew.-Bestst. in kurzer Zeit durchführen. Nach der angegebenen Methode wurden Hydrate der Salpetersäure (H_5NO_5, H_3NO_4, $H_8N_2O_9$) untersucht; sie waren bei 95° vollkommen dissoziiert. *Be.*

B. D. Steele. Eine genaue Methode zur Kompressibilitätsmessung von Dämpfen [2]). — Die Zusammendrückbarkeit verschiedener Dämpfe (z. B. Benzin, Äther) wird bei niedrigen Drucken (zwischen 40 und 200 mm) mit einem erheblichen Grade von Genauigkeit gemessen, der jedoch noch nicht ganz an den der Rayleighschen [3]) Messungen (0,0005 mm) heranreicht. Die drei Hauptvorzüge der angewendeten Methode, welche die große Genauigkeit der Messungen ermöglichen, bestehen erstens in der Beseitigung aller Temperaturkorrektionen durch Umschließen der Volummeßröhre und des Manometers mit einem einzigen Glasmantel, dessen Temperatur innerhalb 0,02° konstant gehalten wurde; zweitens erfolgte die Druckmessung nach Rayleigh [3]) durch Einstellung der Quecksilberoberfläche auf eingeschmolzene scharfe Glasspitzen, deren Niveaudifferenz nicht direkt gemessen, sondern durch Eichen mit Wasserstoff, der zwischen 40 und 200 mm bei 130° als vollkommenes Gas gilt, genau ermittelt wurde; drittens wurde das vom Dampf eingenommene Vol. durch Wägen des in den App. eintretenden bzw. des ihn verlassenden Quecksilbers bestimmt. *Wö.*

H. Crompton. Die spezifische Wärme der Gase [4]). — Die Molekularwärme irgend eines Gases bei der absoluten Temperatur T läßt sich durch einen Ausdruck $A + BT$ wiedergeben. Hierin hat die nur von den Bewegungsänderungen der Gas*moleküle* abhängige Größe A für alle Gase denselben Wert. B ist proportional $V \log n$, wenn V = Mol.-Vol. und n = Anzahl der Atome im Mol. ist. BT ist von den innerhalb des Mol. stattfindenden Atombewegungen abhängig. Die Molekularwärme ist bei konstantem Druck $C_p = 4{,}935 + 0{,}000245\, M_{V_b} T.\log n$, worin V_b = Mol.-Vol. beim Sdp.$_{760}$ der Fl. ist. Die hiernach berechneten Molekularwärmen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den beob-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 425—430. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 1076—1086. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 495; JB. f. 1901, S. 8. — [4]) Chem. News 86, 264.

achteten. Das Verhältnis der spez. Wärmen k ergibt sich gleichfalls mittels dieser Formel. Ein besonders bei tiefen Temperaturen bemerkbarer Mangel der Formel besteht darin, daß der Molekularattraktion keine Rechnung getragen wird. *Wö.*

Peter Fireman. Die Expansion eines Gases in ein Vakuum und die kinetische Gastheorie [1]). — Bei dem Überströmungsversuche von Gay-Lussac, bei dem ein in einem Gefäß eingeschlossenes Gas von bestimmtem Druck durch Öffnen eines Hahnes in ein gleiches evakuiertes Gefäß überströmt, bleibt bekanntlich die Gesamtenergie und damit die *mittlere* Temperatur des Gases ungeändert, dagegen steigt sie in dem vorher evakuierten Gefäß um ebenso viel, als sie in dem anderen sinkt. Hierfür wurde bisher die nicht zwingende Erklärung gegeben, daß durch Zusammenpressen der zuerst übergeströmten Anteile von den nachfolgenden Arbeit geleistet werde, wodurch die Temperatur der ersteren steigt und diejenige der letzteren sinkt. Nach Ansicht des Vfs. tritt dagegen eine Trennung der schneller bewegten Moll. (höherer Temperatur) von langsameren Moll. (niedrigerer Temperatur) ein. Die zuerst übergeströmten Moll. besitzen entweder bereits größere Geschwindigkeit (höhere Temperatur) als die zurückbleibenden oder erhalten sie durch nachdrängende Moll. von großer Geschwindigkeit nach dem Gesetz des Stoßes fester Körper. Das zurückbleibende Gas enthält Moll. geringerer Geschwindigkeit, was gleichbedeutend ist mit einer niedrigeren Temperatur als der ursprünglichen. Vorausgesezt wird hierbei die Gültigkeit der kinetischen Gastheorie, nach der ein Gas von gegebener Temperatur Moll. von sehr verschiedener Geschwindigkeit enthält. *Wö.*

George W. Walker. Die Anwendung der kinetischen Gastheorie auf elektrische, magnetische und optische Eigenschaften zweiatomiger Gase [2]). — Vf. gibt eine summarische Darstellung der Resultate seiner mol.-kinetischen Berechnungen. Er untersucht ein Mol. aus zwei verschieden schweren Atomen mit gleichen entgegengesetzten Ladungen. Die Moll. befinden sich in drei verschiedenen Zuständen, je nachdem a) die Atome bei ihrer Bewegung dauernd verbunden sind, b) sich in elliptischen Bahnen um gemeinsame Ruhepunkte bewegen, c) sich in parabolischen oder hyperbolischen Bahnen bewegen. Die letzteren sind praktisch frei. Das durchschnittliche Verhältnis der Anzahl der Moll. a, b und c ist konstant, die a sind weitaus in der Überzahl. Mit sinkendem Druck nimmt aber b und c weniger ab als a, also im Verhältnis zu, woraus sich die wachsende elektrische Leitfähigkeit erklärt. Das magnetische Verhalten der Gase läßt sich durch die freien Atome erklären, die ein magnetisches Feld schaffen; die errechnete Formel stimmt mit den Beobachtungen überein. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur ergibt sich zu $K = 1 + \frac{Kp}{T^2}$, ebenfalls durch Beobachtungen (von Baedecker) bekräftigt. Außerdem werden eine Reihe von optischen Erscheinungen durch die Theorie erklärt. *Wö.*

---

[1]) J. physic. Chemistry 6, 463—466. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 394—398.

Harold B. Dixon. Über die Bewegungen der Flamme bei der Explosion von Gasen [1]). — Es wird zunächst ein historischer Überblick über die bisher vorliegenden Untersuchungen dieses Gegenstandes gegeben. — Mittels eines mit bekannter großer Geschwindigkeit rotierenden Films werden die in einer Glasröhre vorgenommenen Explosionen von Gasgemischen photographiert und aus der Verschiebung des Bildes und der bekannten Rotationsgeschwindigkeit des Films die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonationswelle und ihrer Reflexionswelle bestimmt, und zwar für eine Reihe von Gasgemischen: $2H + O_2$, $2CO + O_2$, $C_2N_2 + O_2$ usw. Unter der Annahme, daß die Detonationswellen sich wie Schallwellen ausbreiten, wird nach der aus der Akustik bekannten Formel die Temperatur aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit berechnet. — Da das in diese Gleichung eingehende Verhältnis der spez. Wärmen bei den hohen Temperaturen unsicher ist, so werden die Explosionstemperaturen unter verschiedenen Annahmen für dieses Verhältnis berechnet. Es wird ferner die Geschwindigkeit einer Schallwelle in der Flamme explodierender Gase bestimmt. Die Schallwelle wird durch die Explosion von dem in einer mit Luft gefüllten Bombe befindlichen Knallquecksilber hervorgerufen; das Explosionsgemisch ist $C_2N_2 + 2O_2$. Die beiden Wellen werden in geeigneter Weise miteinander kombiniert und photographiert. Die aus diesen Geschwindigkeitsmessungen ermittelte Explosionstemperatur 4100° stimmt mit der aus der Geschwindigkeit der reflektierten Welle 4200° gut überein. — Zum Studium der Wirkungen, die beim Zusammenstoß zweier Detonationswellen auftreten, dient eine gegabelte Bleiröhre, deren Arme gleich lang und rund gebogen sind und zwischen den Enden ein starkes Glasrohr besitzen, in dessen Mitte sich die Wellen treffen. Die Verb. Blei-Glas muß steif sein (kein Gummi), da sonst Komplikationen eintreten. Charakteristisch für eine Detonationswelle ist ihr plötzliches Auftreten, die Rücksendung einer stark leuchtenden Welle durch die brennenden Gase (Retonationswelle) und das Vorhandensein eines dunkeln Raumes an ihrem Ausgangspunkte. Sie bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit, wenn nicht die eben erwähnten Komplikationen eintreten. — Beim Zusammenstoß einer Detonationswelle mit einer ähnlichen entgegengesetzter Richtung sendet sie in der Regel, wenn nur mechanische Einflüsse spielen, eine Welle geringerer Geschwindigkeit und geringerer Lichtwirkung zurück; war jedoch die Verbrennung beim Zusammenstoß noch nicht vollständig, so können in diesem Falle Wellen von größerer Geschwindigkeit und stärkerem Lichteffekt infolge chemischer Einflüsse entstehen. — Die Photographien der Flamme von $C_2N_2 + 2O_2$ im Anfang ihres Entstehens zeigen, daß die Flamme von einer sich schneller bewegenden Welle überholt wird, die von dem Ende der Röhre aus der Nähe der Zünddrähte herkommt, von deren Lage im Rohre die Gestalt der resultierenden Welle abhängt. — Zur Erklärung der merkwürdigen Erscheinung, daß weniger leuchtende Linien von stärker leuchtenden unterbrochen werden, hatte Le Chatelier eine diskontinuierliche Explosion angenommen. Diese Hypothese wird widerlegt und schließlich durch sorgfältige Wiederholung der v. Oettingenschen und v. Gernetschen Versuche im

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 471—483.

Gegensatz zu diesen Forschern festgestellt, daß auch die Knallgasexplosion zunächst langsam und mit geringer Lichtwirkung beginnt und daß dann erst die Detonation einsetzt. *Wö.*

C. Barus. Notiz über die Möglichkeit eines kolloidalen Zustandes der Gase [1]). — Beim Einbringen von Kondensationskernen desselben Ursprungs in Luft, die mit verschiedenen Dämpfen gesättigt ist, bilden die stark ionisierenden Fll. (Wasser, Methylalkohol usw.) regelmäßige ringförmige „Höfe" (coronas), die höchstens in der Farbe verzerrt sind; die nicht ionisierenden Fll. (Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff usw.) zeigen dagegen in der Form stark verzerrte Ringe. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei den letzteren leicht zu messen und von der Ordnung 0,01 bis 0,02 cm/sec; die schwierigeren Messungen bei elektrolysierenden Lösungsmitteln führen zu über 100 mal größeren Zahlen. Es folgt hieraus, daß die Kondensationskerne im letzteren Falle weit größer sein müssen als im ersteren, trotzdem sie aus derselben Quelle stammen, es bilden sich wahrscheinlich Aggregate von Dampfmolekeln, deren mittlere Größe für jedes Medium charakteristisch ist. Es liegt hier eine gewisse Ähnlichkeit mit den kolloidalen Lösungen vor. Wie weiter ausgeführt wird, ist dem Elektron die Kraft zuzuschreiben, welche den Zusammenhalt des Molekelaggregats bewirkt. *Wö.*

C. Barus. Freiwillige Kernbildung und Kernbildung durch Schütteln von Lösungen [2]). — Bei verschiedenen Fll. wurde mit der Ausdehnungsmethode (durch rasches Evakuieren) die Bildung von Fe-Kernen beobachtet. Verwandt wurden Gasolin, Benzin, Petroleum, Bzl., CS_2, H_2O. Beim Bzl. blieben nur die Kerne lange erhalten, die in der Gasschicht dicht über dem Flüssigkeitsspiegel lagen. Aus CS_2, dessen Reinheit allerdings nicht sicher steht, wurden freiwillig Kerne ausgesandt. Beim Schütteln entstehen Kerne, die bei verschiedenen Fll. verschieden lange erhalten bleiben. Bei reinem W. verschwinden sie in wenigen Minuten, Zusatz von etwas Na_2CO_3, HCl oder NH_3 läßt sie mehrere Stunden erhalten bleiben. Vf. erklärt diese Erscheinung mit Hilfe der Oberflächenspannung so, daß von kleineren Tröpfchen des Gasraumes so lange Fl. nach den größeren destilliert, bis der Dampfdruck der konz. Lsg. des kleinen Tropfens gleich dem der verd. Lsg. des großen Tropfens ist. Dann können auch die kleinen Tropfen erhalten bleiben. *Be.*

F. Caubet. Die Verflüssigung von Gasgemischen [3]). — Nach eingehender Besprechung der einschlägigen, nur spärlichen Literatur studiert Vf. die Erscheinungen bei der Verflüssigung der Gasgemische: $SO_2 + CO_2$, CO_2 + Methylchlorid, Methylchlorid + SO_2. Verwendet werden die Gase, wie sie im Handel zu haben sind; über ihren Reinheitsgrad fehlen nähere Angaben. Das Ziel der Untersuchung ist ein systematisches und möglichst vollständiges Studium der Erscheinungen bei der Verflüssigung von Gasgemischen, und zwar zu dem Zwecke, über die Zusammendrückbarkeit von Gasgemischen alle wünschenswerten Aufschlüsse zu erhalten. Es erwies sich als notwendig, für ein und dieselbe Gruppe zweier Gase eine genügend große Anzahl von verschiedenen, nahe bei-

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 13, 400—402. — [2]) Phil. Mag. [6] 4, 262—269; Ref. Chem. Centr. 73, II, 623. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 257—267.

einander liegenden Zuss. zu untersuchen; ferner war es von Wichtigkeit, die Isothermen sowohl im heterogenen wie im homogenen Teile zu konstruieren. Die Untersuchungen werden sehr eingehend besprochen; zum Schluß gibt Vf. eine Beschreibung der komplizierten Apparatur, der Arbeitsweise, sowie eine Feststellung der Genauigkeit der Methode. *Wö.*

J. P. Kuenen. Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Caubet: „Über die Verflüssigung von Gasgemischen"[1]). — Die Caubetsche Arbeit wird einer Kritik unterworfen. Zunächst wird die Einfachheit des van der Waalsschen Ansatzes gegenüber der von Caubet verwendeten, wenig durchsichtigen Duhemschen Theorie besonders hervorgehoben. Einige von diesem Forscher aufgestellte Sätze über die praktischen und theoretischen Isothermen im kritischen Gebiete, deren Unrichtigkeit bereits von Hartmann[2]) dargetan ist, werden von Caubet wiederholt und vom Vf. in eingehender Beweisführung widerlegt. Hiernach ist die theoretische Isotherme in den Kondensationspunkten steiler als die praktische und schneidet diese nur einmal bzw. in einer ungeraden Zahl von Punkten. Die das Gegenteil aussagenden Duhemschen Sätze sind also falsch, doch büßen Caubets für ihre Richtigkeit angeführten experimentellen Belege nichts von ihrer Zuverlässigkeit ein, da die Abweichungen nur gering sind. — An anderer Stelle jedoch stehen die Versuche in noch auffallenderem Gegensatz zur Thermodynamik. Bei den Versuchen mit dem Paare Methylchlorid und Schwefeldioxyd wird eine Isotherme gefunden, für welche $\frac{dp}{dv} > 0$ ist; d. h. es müßte Explosion eingetreten sein. Es werden noch einige theoretische Ausstellungen gemacht und zum Schluß einige Einwände gegen die Ausführung der Versuche erhoben. *Wö.*

G. Claude. Über die Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung (détente) unter Leistung äußerer Arbeit[3]). — Vf. läßt die Luft sich unter Arbeitsleistung in einer Maschine mit Kolben und Schieber ausdehnen und verflüssigen und erzielt dadurch bedeutend bessere Erfolge als mit den bisherigen Maschinen ohne Arbeitsleistung; die Reibung war durch besondere Vorrichtungen vermindert. Von 30 PS, die der Kompressor absorbierte, wurden 6 bis 7 wiedergewonnen und 1 Liter flüssige Luft pro PS-Stunde erhalten. *Wö.*

d'Arsonval. Bemerkung zu G. Claude, „Über die Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter Leistung äußerer Arbeit"[4]). — Es wird die Bedeutung des von Claude erzielten Fortschrittes in der Lösung des Problems betont, an dem sich W. Siemens (1857) und Solvay (1895) vergeblich versucht haben. *Wö.*

G. Cailletet. Bemerkung zu G. Claude, „Über die Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter Leistung äußerer Arbeit"[5]). — Cailletet bearbeitet gemeinsam mit Le Blanc dieselbe Aufgabe, benutzt jedoch zur Arbeitswiedergewinnung eine Turbine. *Wö.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 43—51. — [2]) Communications, Leiden, Nr. 56 (1900). — [3]) Compt. rend. 134, 1568—1570. — [4]) Daselbst, S. 1570. — [5]) Daselbst, S. 1571.

Henri Moissan. Über eine neue Methode der Handhabung von verflüssigten Gasen in zugeschmolzenen Röhren[1]). — Bereits nach anderer Quelle referiert[2]). *Wö.*

M. K. Olszewski. Apparate zur Verflüssigung von Luft und Wasserstoff[3]). — Vf. hat den Luftverflüssigungsapp. von Hampson, der neben dem Lindeschen viel in Laboratorien gebraucht und vor diesem eine Reihe von Vorzügen besitzt, modifiziert. Von diesen Vorzügen sind hervorzuheben: der leichte und einfache Bau, die einstufige Expansion, Vermeidung von Kühlungsmitteln bis auf W. und schließlich ein überaus schnelles und sicheres Funktionieren bei vollkommener Zirkulation der Luft und ihrer vollständigen Befreiung von CO_2. Die stündliche Leistung von etwa 1 Liter verflüssigter Luft bei Verbrauch von 6 Pferdekräften wird durch Vervollkommnung des Hampsonschen App. und Anwendung eines Kühlungsmittels (CO_2-Äthergemisch) auf das Doppelte gesteigert. — Ferner wird ein Vorlesungsapp. zur Demonstration der Verflüssigung der Luft in einer besonders einfachen Konstruktion angegeben. Durch Expansion der in einer Stahlflasche von etwa 13 Liter Inhalt befindlichen Luft, deren Druck in 5 Min. von 200 atm. auf etwa 90 atm. sinkt, lassen sich 10 bis 20 ccm Luft verflüssigen. Bei Verwendung von zwei Flaschen, welche Luft unter 200 atm. Druck enthalten, kann man in 10 Min. ungefähr 100 ccm flüssiger Luft erhalten. Die Expansion von Drucken unter 90 atm. ist erfolglos. Die wesentlich schwierigere Aufgabe der Wasserstoffverflüssigung ist endlich erleichtert durch Vereinfachung des von Dewar bzw. Travers[4]) angegebenen App. Es wird die unterhalb — 80,5° während einer nicht umkehrbaren Expansion auftretende Abkühlung, die bei der Siedetemperatur der Luft (— 190°) schon ganz bedeutend ist, ausgenutzt; Temperaturen von — 200 bis — 205° (Dewar, Travers), zu deren Erzeugung man die Luft unter vermindertem Druck sieden läßt, werden vermieden und damit der Gebrauch einer Luftpumpe. Eine andere Vereinfachung besteht in der Umgehung einer Kühlung mittels des CO_2-Äthergemisches; die dritte Vereinfachung bzw. Erleichterung der Verflüssigung besteht in einer sehr bedeutenden Verkleinerung der Menge flüssiger Luft, welche zum Kühlen nötig ist. *Wö.*

A. Lange. Zur Bekämpfung der Explosionsgefahr beim Transport verdichteter Gase[5]). — Vf. hat in drei Versuchen Stahlflaschen, wie sie zum Transport von verdichteten und verflüssigten Gasen verwendet werden, durch Erwärmen ihres Inhalts, der bei zwei Versuchen aus CO_2, beim dritten aus flüssigem NH_3 bestand, zur Explosion gebracht. Die erreichten Temperaturen betrugen (näherungsweise) 100°, $>$ 120° und 200°, die erreichten Maximaldrucke 320, 425 und 250 atm. Bei allen drei Versuchen wurde die Explosion nicht durch Flüssigkeitsdruck, sondern durch Gasdruck bewirkt. Der Cylindermantel wurde stets längs aufgerissen, während bei einer Sprengung der Flasche durch Flüssigkeitsdruck ein klaffender Riß entsteht. Da ein großer Teil der Explosionen durch Drucksteigerung infolge Überfüllung der Flaschen mit nach-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 420—423. — [2]) JB. f. 1901, S. 13. — [3]) Krak. Akad. Anz., math.-naturw. Kl., 1902, S. 619—633. — [4]) Phil. Mag. [6] 1, 411 (1901). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1307—1317.

folgender Temperatursteigerung hervorgerufen wird, so empfiehlt Vf. die Anbringung von Sicherheitsventilen, die beim Überschreiten eines gewissen Druckes dem Gase den Austritt gestatten. Es werden vier solcher Sicherheitsventile beschrieben und schließlich ein Überblick über die in den letzten 7 Jahren stattgehabten Explosionen und ihre Ursachen gegeben. *Wö.*

F.-V. Dwelshauvers-Déry. Bemerkung über die physikalische Reinheit von Flüssigkeiten [1]). — Nach Traubes Hypothese der gasogenen und liquidogenen Teilchen könnte eine Fl. nur am absoluten Nullpunkte völlig rein sein, da die Menge der gasogenen Teile mit der Temperatur zunimmt. Vollkommen luftfreies W. hat Donny durch Vakuumverdampfung hergestellt. Es sd. erst bei 135° und geht dann explosionsartig in den gasförmigen Zustand über. Diese Fl. wird wahrscheinlich von gasogenen Teilen annähernd frei sein und eine physikalisch reine Fl. darstellen. *Be.*

E. C. C. Baly und F. G. Donnan. Die Veränderung der Oberflächentension und Dichte von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Kohlenmonoxyd mit der Temperatur [2]). — Vff. bestimmten D., Oberflächenspannung und mol. Oberflächenenergie der verflüssigten Gase O, N und CO zwischen 70 und 90° (absoluter Zählung). Die Messungen von flüssigem A waren auf das Temperaturgebiet 84 bis 89° beschränkt, weil bei diesem Gase Gefrierpunkt und Sdp. sehr nahe beieinander liegen. Die nach der Methode des Aufstiegs in Kapillaren ausgeführten Versuche ergaben, daß die Kurven, welche die Beziehungen zwischen Temperatur und mol. Oberflächenenergie darstellen, geradlinig verlaufen, entsprechend den Resultaten von Eötvös und Ramsay und Shields für monomere Fll. Die Verlängerungen der geradlinigen Kurven schneiden die Temperaturachse in Punkten, die beim O und N mit den von Olszewski bestimmten kritischen Temperaturen nahezu zusammenfallen, während die Schnittpunkte der Kurven des CO und A mit den bisher bestimmten kritischen Temperaturen dieser Gase nicht gut übereinstimmen. Hier sind neue Bestimmungen der kritischen Temperaturen auszuführen, ehe weitere Schlüsse möglich sind. Die Werte der Temperaturkoëffizienten $\frac{d}{dt}\gamma(Mv)^{2/3}$ sind die folgenden:

O	= 1,917	A	= 2,020
N	2,002	CO	1,996

Ramsay und Shields' Wert für nicht assoziierte Fll. war 2,212. Zur Ausführung der oben erwähnten Bestimmungen mußten Dampfdruckmessungen für CO zwischen 68 und 90° ausgeführt werden. *Be.*

Friedrich Eschbaum. Neuere Erfahrungen über Tropfengewichte [3]). — In der Hauptsache enthält die Arbeit eine Tabelle, in der für eine große Zahl anorganischer sowie organischer Körper, Extrakte und Tinkturen die Anzahl Tropfen für 1 g Substanz und das Vol. von 1 g dieser Substanz angegeben ist. *Tr.*

Leduc und Sacerdote. Über die Bildung flüssiger Tropfen und das Gesetz von Tate [4]). — Die theoretische Begründung des Gesetzes

[1]) Belg. Acad. Bull. 1907, S. 347—349. — [2]) Chem. Soc. J. **81**, 907—923. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. **12**, 38—52. — [4]) Compt. rend. **135**, 95—98.

von Tate ist fehlerhaft, weil der abfallende Tropfen nicht nur die Oberflächenspannung, sondern auch die Kohäsionskräfte zu überwinden hat, die an der Trennungsstelle vom Rohr wirken. Auch trennt sich der Tropfen nicht durch Abreißen von der Röhre, sondern durch Abschnürung. Die mit W. und Quecksilber angestellten Versuche der Vff. ergeben, daß bei Röhren vom Durchmesser 0,5 bis 1,5 cm — die von Tate selbst untersuchten Weiten — die Tateschen Gesetze anwendbar sind, daß bei weiteren Röhren ein Maximalgewicht der Wassertropfen von 0,26 g erreicht wird, und daß, wie schon Ducleaux[1]) für andere Fll. nachgewiesen hatte, bei gleichem Mündungsdurchmesser die Tropfengewichte von W. und Hg den Oberflächenspannungen dieser Fll. proportional sind. *Be.*

Ph. A. Guye und F. Louis Perrot. Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und die Gesetze von Tate[2]). — Die Untersuchungen von Leduc und Sacerdote sollten Beweismaterial für die Gültigkeit der Gesetze von Tate über die Beziehung $P = 2\pi R\gamma$ zwischen Tropfengewicht P, Oberflächenspannung γ und dem Radius der Röhre R bringen. Von diesen Autoren ist der Einfluß der Dauer der Tropfenbildung auf die Tropfengröße vernachlässigt worden. Auch ihre Annahme, daß zwischen Oberflächenspannung und Tropfengew. bei verschiedenen Fll. Proportionalität herrscht, gilt nur annähernd. Aus eigenen Versuchen der Vff. und aus älteren Literaturangaben folgt, daß im Gegensatz zu der Meinung der oben genannten Autoren die Gesetze von Tate nicht gelten. *Be.*

Ph. A. Guye und F. Louis Perrot. Über die Bildung von Flüssigkeitstropfen und die Gesetze von Tate[3]). — Durch direkte Beobachtung, sowie durch kinematographische Aufnahmen wurde die Form der Tropfen festgestellt, die das untere Ende einer cylindrischen Röhre verlassen. Vff. geben Abbildungen einzelner photographischen Aufnahmen. Ein kugelförmiger Meniskus wächst allmählich beim Zuströmen neuer Fl. an; darauf bildet sich eine Einschnürung zwischen dem Tropfen und der Flüssigkeitssäule in der Röhre, bis der allmählich entstandene dünne Faden abreißt und der kugelige Tropfen herunterfällt. Es liegt also eine Analogie mit dem Zerreißen metallischer Fäden vor, deshalb muß die Zähigkeit der Fl. in Betracht gezogen werden. Die Gesetze von Tate entsprechen nicht der Erfahrung, da sie eine ringförmige Einschnürung vom Durchmesser der Röhre voraussetzen. *Be.*

A. Leduc und P. Sacerdote. Über die Bildung von flüssigen Tropfen und das Gesetz von Tate (Antwort an Herrn Ph. A. Guye und L. Perrot[4]). — Vff. haben auch beobachtet, daß die Bildungszeit das Gewicht der Tropfen beeinflußt, sie lassen deshalb die Tropfen sich langsam bilden. Ihre Versuche geben keine Bestätigung der Gesetze von Tate, sie zeigen vielmehr ihre nur beschränkte Gültigkeit. Schließlich wurde die Proportionalität zwischen Tropfengew. und Oberflächenspannung nicht als Hypothese angenommen, sondern empirisch gefunden. Auf Abweichungen von einigen Prozz. wurde bei diesen Versuchen kein Gewicht gelegt. *Be.*

Alexius Batschinski. Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viscosität der flüssigen Körper von der Temperatur und ihrer chemischen

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 29, 386 (1870). — [2]) Compt. rend. 135, 458—461, 520. — [3]) Daselbst, S. 621—623. — [4]) Daselbst, S. 732—733.

Konstitution. II. Abhandlung[1]. — Um Klarheit über die Gültigkeit des Parametergesetzes zu erlangen, untersucht Vf. 143 flüssige Stoffe (Br, H_2O, N_2O_4, Paraffine, ungesättigte, fette Kohlenwasserstoffe, Chloride, Bromide, Jodide, Nitroderivate, Schwefelverbb., Aldehyde und Ketone, Ä., Anhydride, Säuren, Alkohole, Ester, aromatische Verbb.). Für ungefähr die Hälfte der untersuchten Körper ergibt sich Konstanz des Ausdruckes $\eta\,(t + 273)^3$. Hydroxylhaltige Verbb., W., Säuren, Alkohole folgen nicht dem Gesetz, für manche Stoffe gilt das Gesetz in beschränktem Temperaturintervall (56° bis zum Sdp.). Auch CCl_4, $C_2H_4Br_2$ und Homologe, CS_2, C_6H_6, sowie einige Ester bilden Ausnahmen. Für Stoffe, die dem Gesetz bis zum Sdp. folgen, gilt es auch bei höheren Temperaturen. Die Abweichung der hydroxylhaltigen Körper wird auf Assoziationsänderung mit der Temperatur zurückgeführt. Die Kurve, die die Abhängigkeit des oben erwähnten Ausdruckes von der Temperatur darstellt, zeigt bei den meisten, auch bei den Stoffen, die dem Gesetz unterworfen sind, ein Minimum. Des weiteren wird abgeleitet, daß der Ausdruck $\frac{M^{1/2}\,\Theta^{7/2}}{E\,m^{2/3}}$ konstant ist für die Stoffe, die dem Gesetz des Viscositätsparameters und der kritischen Zustände gehorchen (M ist die Molekularmasse, Θ die kritische Temperatur, m das wahre Volumen der Moleküle, E der Viscositätsparameter). Einige andere Formen dieses Ausdruckes werden erörtert. Die experimentellen Daten ergeben die Gültigkeit des Ausdruckes, die Abweichungen liegen unterhalb der Versuchsfehler. Mit Hilfe der Formel läßt sich auch die kritische Temperatur berechnen. Vf. bestimmt sie für einige Stoffe, bei denen sie noch unbekannt war. Einige Regelmäßigkeiten bestehen bei den Stoffen, die dem Parametergesetz nicht folgen. Mit steigender Temperatur nimmt η schneller zu als die dritte Potenz der absoluten Temperatur. Eine Ausnahme ist CS_2. Für die Stoffe, die dem Gesetz nicht folgen, ist die berechnete innere Reibung größer als die gemessene. CS_2 und W. über 4° bilden eine Ausnahme. *Be.*

Ladislaus Natanson. Über die Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einer Flüssigkeit mit innerer Reibung[2]. — Vf. betrachtet im Anschluß und als Fortentwickelung seiner Theorie der inneren Reibung[3] die Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einer Fl. unter der Voraussetzung, daß die auf die Fl. wirkenden äußeren Kräfte verschwinden. Durch Zerlegung der Bewegung in eine Ausdehnungs- und eine Wirbelbewegung gelangt Vf. zu Gleichungen, die eine umfassende Anwendbarkeit haben und der Theorie einen großen Umfang verleihen. Die Bewegungsgleichungen der Hydrodynamik lassen sich daraus ableiten. Die klassischen Theorien der inneren Reibung sind nur ein spezieller Fall der neuen Theorie. *Be.*

W. A. Kistjakowsky. Bestimmung des Molekulargewichts von Substanzen im flüssigen Zustande[4]. — Die Methode von Eötvös-

---

[1]) Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou 1902, S. 1—23; Ref. Chem. Centr. 73, II, 180, Abhandlung I; vgl. JB. f. 1901, S. 15. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 581—596. — [3]) Daselbst 38, 690; JB. f. 1901, S. 15. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 39, 70—90.

Ramsay zur Mol.-Best. von Fll. mit Kapillaritätskoëffizienten (Kapillaritätskonstante) fand bisher nur beschränkte Anwendung. Vf. will diese Methode theoretisch und praktisch vereinfachen. Es läßt sich leicht beweisen, daß für alle nicht assoziierten Fll. bei korrespondierenden Temperaturen, d. h. bei gleichen Teilen der kritischen Temperaturen vom absoluten Nullpunkte an gerechnet, die Oberflächenenergie dividiert durch die korrespondierende Temperatur eine Konstante ist, d. h. $\frac{\gamma V^{2/3}}{T_{cor}} = Rm$, wo γ der in Dynen ausgedrückte Kapillaritätskoëffizient ($\gamma = {}^1/_2\, h r \varrho g$, wo h die Höhe des Aufstieges im Kapillarrohr, r dessen Radius, ϱ die D. der Fl. und g die Erdbeschleunigung in cm/sec), V das Molekularvol., T_{cor} die korrespondierende Temperatur ist. Vergleicht man diese Formel mit der **Ramsay**schen Gleichung, $\frac{\gamma V^{2/3}}{T_k - T - d} = K$, so ist $Rm = K\left(\frac{T_k - d}{T_{cor}} - 1\right)$, wo K die **Ramsay**sche Konstante $= 2{,}12$, T_k die kritische Temperatur, $d = 6^0$, T die Temperatur des Versuches ist. Auf Grund von Versuchen mit Fluorbenzol fand Vf. für Rm die Größe 1,15. Die Umrechnung der von **Ramsay** gefundenen Resultate ergab für Rm ziemlich gut übereinstimmende Resultate. Bei korrespondierenden Drucken betragen bei Estern die Schwankungen von Rm nicht mehr als $\pm$ 2 Proz., während das **Ramsay**sche K Schwankungen von $\pm$ 6 Proz. aufweist. Setzt man nun in die Gleichung $\gamma V^{2/3} = 1{,}15\, T$ statt V die ihm gleiche Größe M/ϱ (wo M das Mol.-Gew. und ϱ die D. der Fl. ist), so erhalten wir $M = \varrho\left(\frac{1{,}15\, T}{\gamma}\right)^{3/2}$, und da $\gamma = {}^1/_2\, g r h \varrho$ ist, $M = \left(-\frac{2{,}3\, T}{g r h \varrho^{1/3}}\right)^{3/2}$. Man kann diese Formel noch weiter mit Hilfe der Regel von **Guldberg** vereinfachen, nach welcher die Siedetemperaturen der meisten Fll. den korrespondierenden Temperaturen sehr nahe liegen und bei Atmosphärendruck $^2/_3$ der Siedetemperatur betragen. Wenn wir annehmen, daß die Siedetemperatur (*B. P.*) ungefähr gleich 0,69 der kritischen ist, so erhalten wir die Formel $M = \left(\frac{2{,}3\, T_{B.P.}}{g h r \varrho^{1/3}}\right)^{3/2}$. Vf. wendet diese Formeln bei den Resultaten an, die **Ramsay** und seine Schüler, sowie **Schiff** und andere erhalten haben. Vf. beschreibt dann den App., mit dem er gearbeitet hat und der in der Abhandlung abgebildet ist. Er bestimmt die Mol.-Geww. von $SnCl_4$ (theoretisch 260, berechnet nach der Formel für die Siedetemperatur, $T_{B.P.}$, 264), Allylbromid (theoretisch 121, nach der Formel für $T_{B.P.}$ 113), Äthylbenzol (theoretisch 106, berechnet nach der Formel für korrespondierende Temperatur 102), Isodibutylen, Caprylen und Vinyltrimethylen. Mit Benutzung der neuesten Bestimmungen des Kapillaritätskoëffizienten des Hg von **Grumbach** wurde für das Hg das Mol.-Gew. 171 gefunden, d. h. die Einatomigkeit des Hg wurde bestätigt. Die starken Abweichungen, welche bei den festen Kohlenwasserstoffen, d. h. Caprylen, Isodibutylen usw., erhalten wurden, lassen sich nach Ansicht des Vfs. durch die Annahme erklären, daß diese Kohlenwasserstoffe keine chemischen Individuen sind. *Lw.*

H. Crompton. Die spezifische Wärme der Flüssigkeiten [1]). — Führt man einer Fl. Wärme zu, so äußert sich diese in vier Formen. Sie vermehrt 1. die kinetische Energie der Moleküle, leistet 2. Arbeit innerhalb der Moleküle und 3. äußere Arbeit und vermindert 4. die Anziehung der Moleküle untereinander. Es wird angenommen, daß der Einfluß 1 und 2 bei Fll. und Gasen derselbe ist und der für die äußere Arbeit in Betracht kommende Anteil zur Berechnung der spez. Wärme außer acht gelassen werden kann. Vf. stellt unter diesen Voraussetzungen eine Formel für die Molekularwärme einer Fl. auf: $C_f = C_v + \frac{dA}{dT}$, in der dA/dT die Veränderung der Molekularattraktion mit der Temperatur bedeutet und aus der Differenz der Kondensationswärme des Dampfes und der bei der Kompression des Dampfes (ohne Kondensation) bis zum Volumen der Fl. erzeugten Wärme berechnet wird. Die so berechneten Molekularwärmen stimmen gut mit den experimentell gefundenen überein. *Be.*

G. Bakker. Die innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit [2]). — In einer früheren Arbeit [3]) hatte Vf. den folgenden Satz abgeleitet: „Die innere Verdampfungswärme ist, falls das Mol. im flüssigen oder dampfförmigen Zustande dieselbe Größe und Gestalt hat, der Differenz zwischen den spez. Geww. von Dampf und Fl. proportional." Vf. betont, daß man das Ziel dieser Arbeit übersehen hat. Er betont, daß seine Ableitungen auf der Abhandlung von Gauss über Kapillarität fußen, und daß er unabhängig von der van der Waalsschen Zustandsgleichung zu seinem Satze gekommen ist. Er bespricht einige Beziehungen zwischen seinen Formeln und der Zustandsgleichung. *Be.*

W. J. Kurbatow. Über den Zusammenhang zwischen der latenten Verdampfungswärme und der Dampfdichte [4]). — Vf. untersuchte die Dissoziation des gasförmigen und flüssigen HCl-Anilins. Die Dampfd. konnte nicht nach dem Hofmannschen Verfahren bestimmt werden, da eins der Dissoziationsprodd., HCl, auf das Hg einwirkt. Infolgedessen wurde die D. indirekt bestimmt, indem Vf. eine Methode zur Bestimmung von Verdampfungswärmen leicht erstarrender Körper ausarbeitete. Er bestimmte nach dieser Methode die latente Verdampfungswärme des HCl-Anilins und berechnete daraus die Dampfd. nach der Clausius-Clapeyronschen Formel: $\varphi = \varrho A T(\sigma - \varrho)\frac{dp}{dt}$, wo φ die latente Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, σ das spez. Vol. vor der Verwandlung in Dampf, ϱ das spez. Vol. nach der Verdampfung, dp/dt die Druckänderung bei entsprechender Temperaturänderung, A das thermische Arbeitsäquivalent ist. Vf. fand, daß das HCl-Anilin bei 760 mm und 244° vollständig dissoziiert ist. Bei Temperaturen, die nur um 15° niedriger sind, sind etwa 10 Proz. des Chlorhydrats unzers., sogar wenn der Druck verringert wird. Der Dissoziationsgrad der flüssigen Phase des HCl-Anilins ist sehr gering. Vf. bestätigt auch, daß das Troutonsche Gesetz zutreffend ist, wonach für alle Fll. die

---

[1]) Chem. News 85, 302. — [2]) Ann. Phys. [4] 9, 1128—1132. — [3]) Theorie der Vloeistoffen en Dampen, Inaug.-Diss. 1888. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 250—287.

mol. latente Verdampfungswärme, dividiert durch die absolute Siedetemperatur, eine konstante Größe ist. In der Reihe der Ausnahmen von diesem Gesetz sind die Abweichungen z. B. so zu erklären, daß die gemessene Verdampfungswärme neben der eigentlichen Verdampfungswärme noch Dissoziationswärme in sich schließt. Schließlich zeigt noch Vf., daß die Verallgemeinerung des Troutonschen Gesetzes für verschiedene Drucke, welche Linebarger im Jahre 1895 formulierte, nicht richtig ist, wenn sie auch für eine Reihe von Fällen zufällig stimmte. *Lw.*

G. Bakker. Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes. II [1]). — Theoretisch-physikalische Arbeit. *Ba.*

Grant. Apparat für Dampfdruckmessungen [2]). — Die Fl., deren Dampfdruck gemessen wird, befindet sich in dem Vakuum eines Heberbarometers, das neben einem gewöhnlichen Heberbarometer angeordnet ist. Die oberen Teile beider App. sind von einem gemeinsamen Heizbade umgeben. Die Hg-Spiegel in den geschlossenen Schenkeln werden durch Veränderung der Spiegel in den offenen Schenkeln auf gleiche Höhe gebracht und aus der Höhendifferenz der Spiegel in den offenen Schenkeln die Dampfdrucke berechnet. Durch Abänderung des Verfahrens gelingt es leicht, den Dampfdruck einer Fl. in Ggw. von Luft zu messen. Hauptvorzüge des App. sind: Vereinfachte Temperaturkorrektion und Anwendbarkeit innerhalb weiter Temperaturgrenzen. *Gthr.*

Launcelot W. Andrews. Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Dampfdrucke unter gewissen Umständen [3]). — Hat eine Substanz den Dampfdruck S und das Mol.-Gew. M, so enthält der über der Substanz befindliche abgeschlossene Dampfraum von dem Inhalt V bei der Sättigung die Substanzmenge $W = M \,.\, S \,.\, V. const$, wobei die Konstante von den gewählten Einheiten abhängt. Ist die flüchtige Substanz in einem anderen flüchtigen Stoffe gelöst, so gilt für das Lösungsmittel bei analoger Bezeichnung: $w = m \,.\, s \,.\, V. const.$ Durch Kombination der beiden Gleichungen folgt $s = \frac{w M \,.\, S}{m \,.\, W}$. Ist S bekannt, so ergibt sich s unmittelbar durch Bestimmung von W und w. Bei einer Lsg. von Jod in KJ-Lsg. bestimmt man z. B. mittels Durchsaugens von trockener Luft die Gewichtsabnahme der Lsg. $W + w$ und die Titerabnahme W. *Wö.*

Sidney Young und Emily Fortey. Dampfdruck und spezifisches Volumen des Isopropyl-isobutyrats [4]). — Bei der elektrolytischen Darst. von Diisopropyl aus Na-Isobutyrat entsteht eine beträchtliche Menge Isopropylisobuttersäureester. Nach sorgfältigem Fraktionieren war sein spez. Gew. dem des aus A. und Säure hergestellten Esters nahezu gleich. Der elektrolytisch dargestellte Ester hatte bei 0° $s = 0{,}86867$, der synthetische $s_1 = 0{,}86874$; Sdp. 120,76°. Der Dampfdruck wurde bei tiefer Temperatur (bis 120°) dynamisch, bei höherer statisch bestimmt. Er steigt von 6,55 mm bei 10° bis 8058 mm bei 230°. Das Mol.-Vol. wurde im Dampfdruckapparat bestimmt. Es beträgt bei 0° 149,31, bei

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 68—74. — [2]) Chem. News 85, 188. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 864—865. — [4]) Chem. Soc. J. 81, 783.

100° 170,26, bei 230° 224,80. Aus dem Vol. eines Grammes gesättigten Dampfes bei 230° folgt das Mol.-Vol. 224,75. *Be.*

G. Schwalbe. Über Verdunstung[1]). — Um die Möglichkeit zu schaffen, den Gang der jährlichen Verdunstung an vielen meteorologischen Stationen vergleichbar zu messen, ohne dafür das nicht allen zugängliche Wildsche Evaporimeter zu benutzen, leitet Vf. aus schon bekannten Formeln ab, daß die psychrometrische Differenz ein brauchbares relatives Maß für die Verdunstung ist, und stellt experimentell an vielen Stationen in Europa und Argentinien fest, daß der jährliche Gang der Verdunstung tatsächlich dem jährlichen Gange der psychrometrischen Differenz proportional ist. *Be.*

Emil Fischer und Carl Harries. Über Vakuumdestillation[2]). — Vff. verwenden zur Vakuumdest. eine stark wirkende Luftpumpe, wie sie zur Herstellung von Glühbirnen verwendet wird, und kühlen die Vorlage mit flüssiger Luft. Sie erhalten so bei einem Destillationsgefäße von 1 Liter Inhalt innerhalb von 10 Min. ein Vakuum von 2 mm. Das Verfahren wurde zur Dest. der Aminosäureester mit gutem Erfolge angewandt. Unter 0,25 mm sd. *Ölsäure* bei 166°, *Glycerin* bei 143°, *Stearinsäure* bei 158 bis 160°, *α-Methylglucosid* bei 200°, roher *Parakautschuk* ergab wenig *Isopren* und *Dipenten* und als Hauptprodukt ein Gemisch, das bei 180 bis 300° siedete. *Be.*

Eug. Charabot und J. Rasterolles. Studien über die gleichzeitige Destillation zweier nicht mischbarer Substanzen[3]). — Für die gemeinsame Dest. zweier nicht mischbarer Fll. gilt die Beziehung $\frac{P}{P'} = \frac{M F}{M' F'}$, wo P und P' die Geww. der in der Zeiteinheit übergehenden Mengen der einzelnen Komponenten, M und M' die Mol.-Geww. und F und F' den Dampfdruck bei der Destillationstemperatur bedeuten. Der Einfluß der Temperatur auf das Verhältnis P/P' wurde an den Mischungen einiger Fll. mit W. experimentell und rechnerisch bestimmt. In manchen Fällen war es größer, in anderen kleiner als 1, und es ergab sich die Regelmäßigkeit, daß in den Fällen, wo $\frac{P}{P'} < 1$ war, dieser Wert mit der Temperatur anstieg, während er im umgekehrten Falle mit steigender Temperatur abnahm. P/P' ist größer als 1 bei den Gemengen: *Limonen-W.*, *Geraniol-W.*, *Linalool-W.*, *Citronellol-W.*, *Methylheptenon-W.*; kleiner als 1 ist der Quotient bei *Pinen-W.*, *Bzl.-W.*, *Isopentan-W.*, *n-Hexan-W.*, CCl_4*-W.* Beim Linalool ergab das Experiment, daß der Wert P/P' mit steigender Temperatur zunahm, während er beim Pinen entgegengesetzten Verlauf hatte. *Be.*

I. Traube. Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. Ein Beitrag zur Theorie der Lösungen[4]). — Schon frühere Autoren haben gefunden, daß auch oberhalb der kritischen Temperatur noch Unterschiede zwischen den Schichten bestehen. Ramsay fand verschiedene Lichtbrechung, Cailletet Dichteunterschiede. Auch de Heen und Dwelshauvers-Déry zeigten, daß oberhalb des kritischen

---

[1]) Naturw. Rundsch. 17, 276—277. — [2]) Ber. 35, 2158—2163. — [3]) Compt. rend. 135, 175—177. — [4]) Ann. Phys. [4] 8, 267—311.

Punktes der Dampf verschiedene DD. haben kann. Neue Versuche des Vfs. bringen weitere Beweise für die Schichtenunterschiede oberhalb der kritischen Temperatur. Er gründet auf diese Ausnahmen eine Hypothese. Die Größe *b* der Zustandsgleichung ändert sich nicht, wie van der Waals angibt, allmählich mit der Temperatur, sondern vermehrt sich sprungweise um das Doppelte beim Übergang von Fl. in Dampf. Jede Fl. besteht aus zwei Arten von Teilchen, aus *gasogenen* und *liquidogenen*, von denen die ersten am absoluten Nullpunkt verschwinden und bei anderen Temperaturen bis zu einem Gleichgew. sich in den zweiten lösen. Beim kritischen Punkte wird diese Löslichkeit unbegrenzt. Bei einer höheren Temperatur, dem *absoluten Vergasungspunkte*, werden alle Teilchen gasogen. Nimmt man, entsprechend der Hypothese des Vfs., zwei Werte von *b* an, so wird die Biegung der Isothermen nahe am kritischen Punkte erklärlich. Der Dampfdruck einer Fl. ist der Zahl der gasogenen Teilchen proportional. Die Verminderung des Dampfdruckes einer Lösung rührt daher, daß die gelöste Substanz gasogene Teilchen bindet und so ihre Zahl vermindert. Die Dissoziationstheorie von Arrhenius glaubt Vf. durch seine Hypothese entbehrlich zu machen, denn die Erscheinungen der Osmose und die Raoultschen Gesetze ergeben sich seiner Ansicht nach aus dieser Hypothese. *Be.*

Ph.-A. Guye und Ed. Mallet. Experimentaluntersuchung über die Messung der kritischen Konstanten[1]). — Nach eingehender Besprechung der Entwickelung der Lehre von den kritischen Zuständen stellen Vff. als Kennzeichen für das Eintreten des kritischen Zustandes einer Substanz folgende Regeln auf: 1. Man liest die kritische Temperatur in dem Augenblicke ab, wo der Meniskus verschwindet und eine Wolke auftritt. Die Substanz ist dabei in ein Rohr eingeschlossen, dessen Fassungsfähigkeit gleich dem kritischen Vol. ist, das dem Gew. des angewandten Stoffes entspricht. 2. Oberhalb des kritischen Punktes erscheint keine Fl. in zwei physikalisch verschiedenen Zuständen. Zur Bestimmung der kritischen Daten wurden nacheinander die Methoden von Cagniard de la Tour, Pawlewski, M. Schmidt, Altschul angewandt. Die gefundenen Werte stimmen bei der Druckmessung auf 2 Prom., bei der Temperaturmessung auf 0,6 Prom. überein. Auf die Reinigung der Substanzen wurde großer Wert gelegt. In vielen Fällen wurde zur Charakteristik der Substanz Zähigkeit und Brechungskoëffizient bestimmt. Kritische Drucke und Temperaturen wurden bei folgenden Körpern bestimmt: Durol, Hexamethylbenzol, Diphenylmethan, Diphenyl, Naphtalin. Außer den kritischen Daten wurden auch Zähigkeit, D., Brechungskoëffizienten festgestellt bei: Anisol, Phenetol, Kresol, Anilin, Dimethylanilin, Dimethyl-o-toluidin, Piperidin, Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Capronitril, Benzonitril, Propionsäure, Chlorameisensäure. Die Ergebnisse der eigenen Messungen der Vff. und früherer Autoren sind in Tabellen vereinigt. Man kann folgende Arten von Fll. unterscheiden. Solche, die in beiden Phasen zwischen Sdp. und kritischem Punkte nicht assoziiert sind; solche, die bei niedriger Temperatur in der flüssigen Phase komplex, in der Dampfphase aber depolymerisiert sind. Für jeden dieser Zustände werden aus den kritischen Daten charakteristische Kenn-

[1]) Arch. ph. nat. [4] 13, 30—40, 129—143, 274—296, 462—489.

zeichen gegeben. — Gute Resultate gibt auch die Anwendung der von K. Meyer-Bjerum angegebene Art, das Gesetz der korrespondierenden Zustände zu benutzen. Besonders am Naphtalin fanden Vff. gute Übereinstimmung. Doch scheint es angebracht, auf die so gefundenen Werte der Sdpp. noch nicht allzu großes Gewicht zu legen. Die Mehrzahl der organischen Stoffe läßt sich nicht bis zur kritischen Temperatur erhitzen. Man muß also die kritischen Daten auf andere Art bestimmen. Die Methode der Oberflächenspannung scheint der beste Weg zur indirekten Feststellung kritischer Daten zu sein. *Be.*

Ph.-A. Guye und L. Friedrich. Numerische Studien über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten [1]). — In einer früheren Veröffentlichung hatten Vff. aus den kritischen Konstanten die Werte von a und b für 83 Stoffe berechnet. Die vorliegende Arbeit will die früheren Tabellen vervollständigen und Methoden erbringen, um a und b unter anderen als den kritischen Bedingungen zu ermitteln. Vff. benutzen die empirische Formel $b = 0{,}0004496 \frac{T_c}{P_c} + 0{,}000001835 \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^2$ und bestimmen so die van der Waalsschen Koëffizienten für folgende Stoffe: Diisopropyl, Octan, Diisobutyl, Durol, Diphenylmethan, Naphtalin, Diphenyl, m-Kresol, Anisol, Phenetol, Anilin, Dimethylanilin, Dimethyl-o-toluidin, Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Capronitril, Benzonitril. Kohlenoxysulfid, Argon, Krypton, Xenon. Betrachtet man a und b nach van der Waals und Boltzmann als die Funktionen des von der Fl. eingenommenen Vol., so lassen sich drei Formeln zu ihrer Berechnung aufstellen. Die erste ist eine Näherungsformel, $a = R \frac{T_2 v_2^2 - T_1 v_1^2}{v_2 - v_1}$, wo v_1 und v_2 die Voll. der Fl. bei den nahe aneinander liegenden Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. Vorausgesetzt ist, daß die Temperatur genügend weit von der kritischen entfernt ist. Die mit dieser Formel erhaltenen Resultate stimmen sehr gut mit den beiden exakter berechneten Werten für a und b überein. Beim Isopentan werden die Werte sowohl aus dem Gas-Vol., wie aus dem Fl.-Vol. bei derselben Temperatur berechnet. Es ergeben sich sehr große Differenzen. Aus Gas-Vol. $b = 415$, aus Fl.-Vol. $b = 88{,}2$. *Be.*

Ed. Mallet und L. Friedrich. Numerische Studien über die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten. Über eine Ausdehnungsformel der Flüssigkeiten [2]). — Die Beziehungen zwischen Vol. und Temperatur einer Fl. werden nach Avenarius [3]) dargestellt durch die Formel $v = c - d \log(t_c - t)$, wo c und d Konstanten, t_c die kritische, t die Beobachtungstemperatur ist. Vff. setzen an Stelle der kritischen Temperatur eine Konstante A, die der kritischen Temperatur zwar nahe, aber etwas größer als sie ist. Diese Formel wird an einer Reihe von Stoffen, *Fettsäureestern, Kohlenwasserstoffen, halogenisierten Kohlenwasserstoffen*, Zinnchlorid, geprüft. Sie erlaubt, die Ausdehnung einer Fl. in großem Intervall genau darzustellen. Erst bei Temperaturen von 30 bis 40° unter der kritischen werden die Resultate fehlerhaft. Der Wert dv/dt, der Ausdehnungskoëffizient, läßt sich mit ihrer Hilfe leicht be-

[1]) Arch. ph. nat. **13**, 559—568. — [2]) Daselbst **14**, 50—58. — [3]) Bull. Acad. St. Pétersbourg **24**, 525.

rechnen. Sie scheint somit zur Darst. der Volumeigenschaften der Fll. geeigneter als die allgemeine Formel $v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + \cdots)$. Das Verhältnis der Konstanten c und d beträgt stets 3,78. *Be.*

A. Batschinski. Über eine Erweiterung des Begriffes der kritischen Größen [1]). — Die Gesetze der korrespondierenden Zustände sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Moll. unverändert bleiben; nun ist bei polymeren Substanzen die Molekülmasse eine Temperaturfunktion. Dies drängt zu der Ansicht, daß die erwähnten Gesetze bei derartigen Substanzen nicht mehr gelten. Bei Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol zeigen sich auch tatsächlich starke Abweichungen. Die Alkohole zeigen Assoziationen hauptsächlich im flüssigen Zustande, während Essigsäure sowohl als Fl. wie in Gasform polymer ist. Stoffe der ersteren Art nennt Vf. allomer, die der zweiten, wo die Moll. der Fl. und des Gases gleich sind, heißen orthomer. Die Gesetze der korrespondierenden Zustände lassen sich nun auf die orthomeren Stoffe übertragen, wenn man anstatt der kritischen Konstanten die sogenannten *metakritischen*, d. h. mit der Komplexität der Moll. variablen Größen einführt, die als Temperaturen und Druckfunktionen zu betrachten sind, als kritische Daten den polymeren Moll. zugehören. Diese metakritischen Werte lassen sich unter Zuhilfenahme der kritischen Zustandsgleichungen berechnen. Ein anderer Weg zur Berechnung dieser Größen leitet sich aus der Theorie der inneren Reibung in Fll. ab. Die polymeren Substanzen weichen von der einfachen Gleichung für die Viscosität $E = \eta T^8$ ab, für sie gilt eine andere Gleichung, die die kritische Temperatur und das Mol.-Gew. neben anderen Faktoren enthält. Setzt man vor das Mol.-Gew. den Faktor x, der den nach Ramsay und Shields bestimmbaren Polymerisationsfaktor bedeutet, so kann man anstatt der kritischen Temperatur die metakritische Temperatur einsetzen und diese berechnen.

Werte der metakritischen Temperatur der Essigsäure.

$T - 273$	Berechnet aus den kritischen Daten	Berechnet aus der inneren Reibung
30,86	—	698
76,66	—	668
107,5	609,7	—
112,57	—	652
230,25	607,5	—

Die übrigen metakritischen Größen sind nach der ersten Methode leicht zu berechnen, die zweite bereitet größere Schwierigkeiten. Die metakritischen Größen können dazu dienen, den Polymerisationsfaktor zu berechnen, wenn man die für die kritischen Größen geltende Beziehung $\frac{p_1 v_1 m}{T} =$ etwa 16170 auf die metakritischen überträgt, dann ist $\frac{\mathfrak{p} \mathfrak{v} x M}{\mathfrak{T}} = 16170$, die Werte von x für Essigsäure sind:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 629—634.

Temperatur nach Celsius	x aus meta-kritischen Daten	x nach Ramsay und Shields
100	1,77	1,86
200	1,52	1,53
300	1,35	1,30

Be.

A. Batschinski. Bemerkung über das Gesetz der geraden Mittellinie [1]). — Die Regel der geraden Mittellinie von Mathias [2]), die aussagt, daß die Summe der DD. von Fl. und gesättigtem Dampf eine lineare Funktion der Temperatur ist, ist nach van't Hoff [3]) eine empirische. Vf. zeigt, daß man durch Vereinigung der van der Waalsschen Gleichung mit der Dampfdruckgleichung von Dupré zu einer Gleichung ersten Grades gelangt, aber mit anderen Zahlenkoëffizienten als die empirische. Die Abweichung erklärt sich aus der Unvollkommenheit der van der Waalsschen Gleichung. Eine annähernde Gültigkeit der fraglichen Regel glaubt Vf. direkt aus der van der Waalsschen Gleichung ableiten zu können, doch beweisen die vom Vf. berechneten Zahlen das nicht recht. *H. D.*

Paul Saurel. Über den kritischen Zustand eines Systems mit einer Komponente [4]). — Theoretische Arbeit. *Ba.*

Paul Saurel. Über die kritischen Zustände eines binären Systems [5]). — Theoretische Arbeit. *Ba.*

Stöchiometrie der Lösungen.

Hans Jahn. Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen [6]). — In der thermodynamischen Ableitung der van 't Hoffschen Gesetze ist die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem schon berücksichtigt. Die Abweichungen der Elektrolyte von diesen Gesetzen müssen auf andere Erscheinungen zurückgeführt werden. Vf. nimmt eine Einw. der Ionen aufeinander und auf die undissoziierten Moll. an und entwickelt auf Grund der Thermodynamik an Stelle der Ostwaldschen Gleichung $\frac{n_1^2}{N - n_1} = K$ die erweiterte Formel

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-a \frac{N}{n} + n_1 \left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = K.$$

a bedeutet die Wechselwirkung zwischen Ionen und undissoziierten Moll., b die Wirkung der Ionen aufeinander. Entsprechend wurden die van 't Hoffsche Formel für die Gefrierpunktsdepression, die Nernstsche Formel für die EMK und die Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung und Verteilung erweitert. Die Wilhelmische Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit macht diese Größe abhängig vom jeweiligen Abstande des Systems vom Gleichgewichtszustande. Vf. führt seine

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 741—743. — [2]) J. de Physique [3] 2, 11 (1893). — [3]) Vorlesungen 3, 18. — [4]) J. physic. Chemistry 6, 474—491. — [5]) Daselbst, S. 629—635. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 257—301.

Vorstellungen über die Wechselwirkung in der Lsg. ein und leitet ab, daß die katalytische Wirkung davon abhängt, ob die Wechselwirkung zwischen den katalytisch wirkenden Ionen und den entstehenden Moll. größer oder kleiner ist als die zwischen diesen Ionen und den verschwindenden Moll. Die Werte von a/n wurden aus den Beobachtungen von Abegg und Loomis über die Gefrierpunktserniedrigung von KCl und NaCl berechnet. Die oben angegebene Formel ergab eine befriedigende Konstanz. Fernerhin zeigte sich, daß die Werte des Dissoziationsgrades, die nach Arrhenius aus der Leitfähigkeit berechnet waren, bei großen Konzz. zu hoch sind — in Bestätigung früherer Resultate des Vfs. — und daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei großen Konzz. zunimmt. Es sollen sehr genaue Gefrierpunktserniedrigungsmessungen angestellt werden, da auf diese Art der Dissoziationsgrad am sichersten bestimmt werden kann. *Be.*

I. Traube. Über die modernen Lösungstheorien [1]. — Vf. kritisiert die osmotische Theorie und die elektrolytische Dissoziationstheorie. Der osmotische Druck ist weit komplizierter als der Gasdruck; ein Zeichen dafür ist, daß ein Stoff gegen verschiedene Lösungsmittel verschiedene Lösungstensionen hat. Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz rühren vielleicht daher, daß der Vorgang der Lsg. gar nicht der Dissoziationstheorie entsprechend verläuft. Die Unstimmigkeiten bei konz. wäss. Lsgg. sprechen am meisten gegen die herrschenden Theorien der Lsgg. Es ist leicht möglich, daß eine neue Theorie der Assoziation ebenso Rechnung trägt wie der Dissoziation. Die Hypothese des Vfs., die labile Monohydrate der Moll. und Ionen annimmt, soll die Theorie von Arrhenius mit den Vorstellungen von Clausius vereinigen. *Be.*

J. B. Goebel. Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen [2]. — Vf. berechnet aus Gefrierpunktserniedrigungen und EMK von Konzentrationsketten für KCl und NaCl die Wirkung der Ionen aufeinander und auf die undissoziierten Moll. nach der Nernstschen Methode [3]. Die Massenwirkungskonstante für NaCl ergibt sich als doppelt so groß als die für KCl. *Be.*

J. Thovert. Untersuchungen über Diffusion [4]. — Nach einer ausführlichen rein physikalischen Behandlung der Diffusion und der Methoden zu ihrer Beobachtung kommt Vf. auf die Beziehungen zwischen Diffusion und Konstitution der Materie zu sprechen. Die Arrheniussche und Nernstsche Anschauung werden erörtert. Auffallend ist eine vom Vf. beobachtete Erscheinung rückschreitender Diffusion. Eine Lsg., die 0,4 n-HCl und 0,39 n-NaCl enthielt, wurde mit einer 0,39 n-Lsg. von NaCl überschichtet. Es zeigte sich, daß das NaCl nach unten diffundiert war, also nach einem Orte größerer Konz. gewandert war, Ähnliches ergab sich bei HCl–KCl, KNO_3–$AgNO_3$. Diese Erscheinung läßt sich nach der Theorie von Nernst deuten. Fernerhin wurde noch eine Formel zur theoretischen Berechnung der Diffusionskoëffizienten abgeleitet, die den beobachteten naheliegende Werte ergibt. *Be.*

---

[1] Chemikerzeit. **26**, 1071—1074. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **42**, 59—67. — [3] Daselbst **38**, 493; JB. f. 1901, S. 24. — [4] Ann. chim. phys. [7] **26**, 366—431.

Max Roloff. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation [1]). — Vf. faßt in dieser kleinen, aber lesenswerten und durch sorgfältige Literaturangaben ausgezeichneten Schrift einige Vorträge zusammen, die er in einem Kreise technischer Chemiker gehalten hat, und gibt eine anschauliche Darst. der elektrolytischen Dissoziationstheorie in ihrer geschichtlichen und wissenschaftlichen Entw. Nach einer ausführlichen Begründung der Theorie einerseits aus den Erscheinungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte, andererseits aus dem scheinbar anomalen Verhalten des osmotischen Druckes in Salzlösungen werden in einem weiteren Abschnitt die verschiedenen Verfahren zur Berechnung des Dissoziationsgrades und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz besprochen. In den beiden letzten Kapiteln werden einige Einwände gegen die Theorie widerlegt und ihre Anwendung zur Erklärung der Vorgänge erörtert, die sich, wie Fällungsrkk., hydrolytische Erscheinungen, Löslichkeitsbeeinflussungen, Neutralisationsphänomene, in Lsg. abspielen. *Kp.*

Louis Kahlenberg. Momentane chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen Dissoziation [2]). — Vf. untersucht chemische Rkk. in isolierenden Lösungsmitteln. Die Leitfähigkeit 5%iger Lsgg. von einigen Metalloleaten (Cu, Co, Ni) in Bzl. ist nicht größer als die des Lösungsmittels selbst. Na, Mg, Al, Zn wirken auf diese Lsgg. nicht ein. HCl wurde in Bzl. eingeleitet, ohne daß Feuchtigkeit zutreten konnte. Die Leitfähigkeit war nicht größer als die von Bzl. Auf die salzsaure Bzl.-Lsg. wirkte Zn stark ein, während $CaCO_3$, Mg, Ni, Fe, Co, CO keine Wirkung hervorbrachten. Cu-Oleat gibt mit HCl sofort einen braunen, Ni-Oleat einen bräunlichgelben, Co-Oleat einen blauen Niederschlag. Diese und ähnliche Versuche mit PCl_3, H_2S usw. zeigen, daß auch in Isolatoren momentane Rkk. vorgehen können. Vf. glaubt hierin einen Beweis gegen die Dissoziationstheorie zu finden. *Be.*

Wilhelm Biltz. Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser [3]). — Um die Abweichungen einzelner Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz zu studieren, bestimmte Vf. gemeinschaftlich mit Julius Meyer zuerst die Dampfdrucke der vom normalen Verhalten abweichenden Lsgg. von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ bei 25° nach der Walkerschen Methode. Die so ermittelten Mol.-Gew. zeigten keinen Rückgang der Dissoziation mit zunehmender Konz. — Fernerhin wurden Gefrierpunktsbestst. mit einer neuen Apparatur bis zu großen Konzz. angestellt bei Lsgg. von: CsCl, KCl, RbCl, NH_4Cl, NaCl, LiCl, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $ZrCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$, $AlBr_3$, $CuBr_2$, KCNS, KCN, KBr, KJ, KF, $LiNO_3$, LiBr, LiJ. Die mol. Depression K dieser Salze nimmt beim $CsCl_2$ mit wachsender Konz. ab, bleibt beim NaCl konstant und wächst beim LiCl mit zunehmender Konz. Die Abweichung der Metalle vom normalen Verhalten nimmt zu in der Reihe Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li. Die Kurven der K-Werte für zweiwertige Metalle zeigen ein Minimum. Die Reihenfolge ist Ba, Sr, Cu, Zn, Mn, Ca, Ni, Co, Mg, Fe. Aus dem Verhalten von $AlBr_3$ in 0,078 bis 4,355 n-Lsgg. schließt Vf. auf den Vorgang $Al(AlBr_6) \rightleftarrows Al^{\cdots} + AlBr_6'''$. Von den Anionen

[1]) Oktav, IV u. 84 Seiten, Verlag von Julius Springer, Berlin 1902; vgl. auch Zeitschr. angew. Chem. **15**, 525—537, 561—567, 585—600. — [2]) J. physic. Chemistry **6**, 1—14. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 185—221.

gibt das Nitrat normale Werte. Die Abweichungen steigen in der Reihe: SCN, CN, Cl, Br, F, J. Nach der Siedemethode ausgeführte Versuche bestätigen die Resultate der Gefriermethode. Die Zunahme aller dieser Abweichungen ist stets von einer Zunahme der Lösungswärme begleitet. Faßt man die Hydratbildung, die zur Erklärung der Abweichungen der untersuchten Körper vom normalen Verhalten herangezogen werden kann, als Komplexbildung im Sinne von Abegg und Bodländer auf, so stehen die hier aufgestellten Reihen von Körpern mit den Reihen der Dissoziationsspannungen im Einklang. Die Abweichungen von dem Ausdruck $\alpha^2/(1-\alpha)v$ für 0,0766 bis 4,34 n-Lsgg. sind nach Gefrierpunktsmessungen berechnet unregelmäßig, nach Leitfähigkeitsmessung berechnet zeigen sie einen Gang. Es wird fernerhin eine Methode angegeben, um die Menge des gebundenen Wassers zu berechnen. In 0,1 bis 0,5 n-Lsgg. kommen aufs Mol. Salz beim KCl 26 bis 15, beim NaCl 25 bis 19, beim LiCl 40 Mol. W. — Außer der Hydration kommen zur Erklärung der Abweichungen noch Autokomplexbildung und Hydrolyse in Betracht. *Be.*

Harry C. Jones und Frederick H. Getman. Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch konzentrierte Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen[1]. — Die Veröffentlichung von W. Biltz[2]) veranlaßt Vff., die Resultate einer noch unvollendeten Untersuchung bekannt zu geben. Jones und Chambers hatten bei einigen Verbb. ein Minimum der Gefrierpunktserniedrigung gefunden. Um festzustellen, ob dies eine allgemeine Erscheinung sei, untersuchen Vff. wässerige Lsgg. von HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3. Bei $NaNO_3$ und KNO_3 nimmt die Gefrierpunktserniedrigung mit der Verdünnung zu, bei allen anderen Körpern tritt ein Minimum auf. Die mol. Leitfähigkeit der Körper, deren Gefrierpunktserniedrigung ein Minimum zeigt, nimmt mit der Verdünnung zu, ohne durch ein Minimum zu gehen. *Be.*

A. Smits. Verlauf des Faktors *i* bei mäßig verdünnten wässerigen Lösungen als Funktion der Konzentration[3]. — Die Dampfdruckveränderung in Lsgg. bei veränderter Konz. wurde mit Hilfe eines sehr empfindlichen Manometers gemessen. Der eine Schenkel eines W-Rohres ist weit, der andere sehr eng, so daß eine durch die Druckveränderung bewirkte geringe Flüssigkeitsverschiebung im weiten Schenkel eine bedeutende Verschiebung im engen Schenkel hervorruft. Die aus der Dampfspannungsverminderung berechneten Werte von *i* zeigen anomalen Verlauf:

NaCl		H_2SO_4		KNO_3		Rohrzucker	
Konz. Mol. pro l	*i*	Konz. Mol. pro l	*i*	Konz. Mol. pro l	*i*	Konz. Mol. pro l	*i*
0,0591	1,79	0,0951	2,03	0,0400	1,84	0,0500	1,0
0,1077	1,72	0,1208	1,87	0,1450	1,58	0,1723	1,03
0,4976	1,70	0,4215	1,93	0,5997	1,39	0,4541	1,05
1,2521	1,73	0,9762	2,06	0,9288	1,304	1,0089	1,08

[1]) Amer. Chem. J. 27, 433—444. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 385—432.

Während bei NaCl und H_2SO_4 Minima des Wertes *i* auftreten, nimmt *i* beim KNO_3 mit der Verdünnung stark zu. Beim Rohrzucker verringert sich *i* bei der Verdünnung etwas. Die Versuche wurden bei 0° ausgeführt. Diese Resultate wurden durch Sdp.-Bestst. kontrolliert. Da der gewöhnliche Beckmannsche Apparat für den Zweck ungeeignet war, wurde ein silberner Siedeapparat gebaut. Versuche damit ergaben das gleiche wie die Druckmessungen. Mit einem gläsernen, durch Dampf geheizten Siedeapparat erhielt Vf. ein Minimum der Siedeerhöhung bei NaCl und $Sr(NO_3)_2$, während bei anderen Salzen die Siedeerhöhung bei steigender Konz. schnell abnimmt. Mit Hilfe der van Laarschen Gleichungen über den Zusammenhang von Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich, daß man bei Rohrzucker für Dampfspannungserniedrigung und Gefrierpunktserniedrigung bis auf Konzz. von 1 Mol. pro Liter gleiche Werte für *i* erhält. Die Differenzen überschreiten nicht 0,4 Proz. Beim NaCl werden die Differenzen infolge der Ungenauigkeit der Gefriermethode größer. Im Gegensatz zu Kahlenbergs Ansicht[1]) sieht der Vf. in den Abnormitäten mäßig verd. Lsgg. keinen Grund, die Arrheniussche Theorie zu verwerfen, da in den Lsgg. leicht Assoziationen stattfinden und die Verhältnisse komplizieren können. *Be.*

Frederick G. Donnan und Henry Basset jun. Die Farbveränderungen der Chloride des Kobalts und einiger anderer Metalle vom Standpunkt der Elektroaffinitätstheorie[2]). — Die Theorie der Wasserentziehung reicht nicht aus, um die Farbveränderungen der Kobalt-, Kupfer- und Eisenchloride bei veränderter Temperatur, Verdünnung und Zusatz anderer Chloride zu erklären. Vff. untersuchen derartige farbige Verbb. in wäss. und alkoh. Lsg. auf elektrolytischem und kryosk. Wege. Der Grund der Farbänderungen ist nicht die Veränderung des Wassergehaltes der Verbb., sondern vielmehr die Stellung des Metallatoms im Mol. Die Kobaltchloridlsgg. sind rot, wenn das Kobalt Kation ist, sie sind blau, wenn komplexe negative Ionen von der Form $CoCl_4''$ oder $CoCl_3'$ vorhanden sind. Dem einfachen Salz $CoCl_2$, das im trockenen Zustande matt blau ist, könnte dann die Formel $Co(CoCl_4)$ zukommen. Es wird bei sehr tiefen Temperaturen rotviolett, weil, der exothermen Natur der Komplexbildungsrk. entsprechend, der Komplex bei Temperaturabnahme zerfallen muß. *Be.*

O. Sackur. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Kühling: „Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf die Metalloxyde usw.“ [3]). — Kühling[4]) hat aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß die HNO_3 stärker sei als HCl. Der Unterschied in dem Verhalten der Metalloxyde gegen CO_2 in Nitrat- und Chloridlsgg. beruht darauf, daß die Nitrate löslicher sind als die Chloride und auch weniger zu Komplexbindung neigen. Die Versuche Kühlings sind also keine Argumente gegen die Dissoziationstheorie, sondern vielmehr für dieselbe. *H. D.*

---

[1]) J. physic. Chemistry 5, 339; JB. f. 1901, S. 35. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 939—956. — [3]) Ber. 35, 94—96. — [4]) Ber. 34, 3941; JB. f. 1901, S. 39.

G. Bodländer. Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure[1]). — Vf. erhebt gegen die Folgerungen von Kühling dieselben Einwände wie Sackur (voriges Referat). *H. D.*

O. Kühling. Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. Erwiderung an die Herren O. Sackur und G. Bodländer[2]). (Vergleiche die beiden vorigen Referate.) — Bei Hg ist allerdings das Chlorid schwächer elektrolytisch dissoziiert und bildet leichter komplexe Verbb. als das Nitrat, beim Cu ist das aber nicht der Fall, denn beide leiten fast gleich gut. Ferner ist es eine Eigentümlichkeit schwächerer Säuren, leicht Komplexe zu bilden; wenn also leicht solche aus $HgCl_2$ und NaCl entstehen, während das in Nitratlsgg. nicht geschieht, so müßte man daraus schließen, daß HCl schwächer ist als HNO_3 (das ist aber ein Fehlschluß, vgl. folgendes Referat). *H. D.*

G. Bodländer und O. Sackur. Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure[3]). — Vff. zeigen, daß der Irrtum Kühlings daher rührt, daß er die Begriffe Stärke der Säuren und Elektroaffinität des Anions nicht auseinanderhält. Säuren können gleich stark sein (d. h. gleichen Dissoziationsgrad bei gleichen Konzz. haben) und können doch Anionen von sehr verschiedener Elektroaffinität haben. Cl' und NO_3' haben sehr verschiedene Elektroaffinität, die Säuren sind aber zweifellos trotzdem fast gleich stark, wie die Leitfähigkeitsmessungen und ihr sonstiges Verhalten beweisen. *H. D.*

O. Kühling. Über die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure und das Verhalten der letzteren gegen Jodkaliumlösungen[4]). — Vf. läßt HCl und HNO_3 auf Kaliumdichromat und Jodkali wirken und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die Wirkung beider Säuren ist gleich. KJ-Lsg. ist verhältnismäßig beständig gegen HNO_3. Seine früher ausgesprochene Ansicht[5]), daß HCl und HNO_3 verschieden stark sind, hält Vf. für widerlegt. *Be.*

Otto Schmatolla. Die Einstellung der spezifischen Gewichte ohne Gehaltstabellen[6]). — Ist a die D. der zu verdünnenden Fl., b = D. des Verdünnungsmittels, c = D., auf welche die Einstellung erfolgen soll, so ergibt sich die räumliche Verdünnung nach der Gleichung $(c - b) : (a - b) = 1000 : x$. Bei Einstellung von einer spezifisch leichteren auf eine spezifisch schwerere Fl., z. B. Spiritus mit W., verfährt man nach der Gleichung $(b - c) : (b - a) = 1000 : x$. *Tr.*

Paul Hasse. Zur Berechnung des spezifischen Gewichtes von Mischungen[7]). — Vf. hält die von Schmatolla[8]) aufgestellte Formel für nicht brauchbar, da sie eine praktisch unmögliche Volumabmessung fordert. Er zeigt ferner, wie sich für den Fall der Praxis unter Verzicht der Allgemeinheit eine einfache Spezialformel aufstellen läßt. Den Schluß der Arbeit bildet eine Verdünnungstafel. *Tr.*

O. Schmatolla. Über die Hydratbildung in wässerigen Lösungen[9]). — Vf. hat, um die Gesetzmäßigkeiten der Volumänderung der Alkohol-

---

[1]) Ber. 35, 99—102. — [2]) Daselbst, S. 678—680. — [3]) Daselbst, S. 1255. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1256—1261. — [5]) Ber. 34, 3941; JB. f. 1901, S. 39; Ber. 35, 678; vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Apoth.-Zeitg. 17, 445. — [7]) Daselbst, S. 521—522. — [8]) Daselbst, S. 445; vgl. vorangehendes Referat. — [9]) Apoth.-Zeitg. 17, 490—491.

Wasser-Mischung aufzufinden, 1 Liter 100%igen A. fortlaufend mit kleinen Mengen W. (3 bis 10 ccm) versetzt und die D. des Gemisches bei möglichst einheitlicher Temperatur bestimmt. Aus den gefundenen Zahlen wurde die Volumänderung auf 1000 ccm Wasserzusatz umgerechnet. Die vom Vf. aus den erhaltenen Werten aufgezeichnete Kontraktionslinie zeigt verschiedene Knicke, die für die Bildung verschiedener Hydrate sprechen. Bei 25 Proz. A. hört die Kontraktion ganz auf, die Kurve zeigt dann eine gleichmäßige Steigung ohne irgend welche Brechung. *Tr.*

Paul Hasse. Über eine Methode der Alkoholbestimmung[1]). — Vf. zeigt, daß die von Hager beschriebene und von Schmatolla ausgearbeitete Methode, bei der man die D. der Fl. vor und nach dem Abdampfen des A. und Auffüllen der Fl. auf das ursprüngliche Vol. ermittelt und aus der Differenz der DD. einen Schluß auf den Alkoholgehalt der Fl. zieht, auf einer richtigen Basis begründet ist. Die D. ermittelt man nach Vf. am besten im Pyknometer, Ausscheidungen nach dem Verjagen des A. sind zu vernachlässigen. *Tr.*

Otto Schmatolla. Die Bestimmung des Alkohols[2]). — Bezugnehmend auf die vorstehende Arbeit macht Vf. einige berichtigende Bemerkungen über die Ausführung der Methode. *Tr.*

F. Levi, Bestimmung des Alkohols[3]), hält die von Hasse abgeleitete Formel für nicht ganz fehlerfrei, sie liefere nur Annäherungswerte. *Tr.*

Clarence L. Speyers. Löslichkeit einiger Kohlenstoffverbindungen und die Dichte ihrer Lösungen[4]). — Vf. untersucht die Lsgg. einiger organischer Verbb. in W., Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Chlf. und Toluol auf ihre Löslichkeit und bestimmt die D. dieser Lsgg. D., Löslichkeit und osmotischer Druck werden bestimmt bei Harnstoff in W., Methyl- und Äthylalkohol, von Acetanilid in diesen beiden Alkoholen, bei Naphtalin in Äthylalkohol und Toluol und bei Acenaphthen in Propylalkohol und Toluol. Die Versuchstemperatur betrug stets 27°. Bei einigen anderen ähnlichen Lsgg. wurde nur die D. bestimmt, weil die gelösten Stoffe anscheinend assoziiert waren. Das Mol.-Vol. der gelösten Stoffe nimmt ab in der Reihenfolge W., Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Toluol, Chlf. Nur Chloralhydrat in Äthylalkohol und Chlf. bildet eine Ausnahme. In den Lsgg. in Chlf. und in geringerem Maße auch in Toluol sind die Mol.-Voll. bei allen beobachteten Temperaturen und Konzz. konstant. Mit steigender Temperatur und Konz. nimmt im allgemeinen das Mol.-Vol. ab. *Be.*

Sidney Young und Emily C. Fortey. Eigenschaften der Mischungen niederer Alkohole mit Wasser[5]). — Vff. untersuchen Mischungen der Alkohole mit W. Sie trennen die Komponenten durch Dest. I. Methylalkohol läßt sich durch Dest. völlig vom W. trennen. Anwendung von Na_2CO_3 als Trockenmittel macht keinen Unterschied. II. Beim Äthylalkohol geht ein Gemisch von 96 Gew.-Proz. A. über. III. n-Propylalkohol bildet nach Chancel[6]) ein Hydrat C_3H_8O, H_2O, das konstanten Sdp. hat. Vff. halten die Existenz dieser Verb. für unwahrscheinlich, weil das konstant sd. Gemisch bei — 40° teilweise

---

[1]) Pharm. Zeitg. 47, 846—847. — [2]) Daselbst, S. 867. — [3]) Daselbst. — [4]) Sill. Am. J. [IV] 14, 293—302. — [5]) Chem. Soc. J. 81, 717—739; Chem. News 86, 290. — [6]) Compt. rend. 68, 662 (1869).

erstarrt und die übrige Fl. nur noch $^1/_8$ des früheren Wassergehaltes hat. IV. Isopropylalkohol. Von den 4 früher beschriebenen Hydraten hat schon Thorpe[1]) nachgewiesen, daß sie keine eigentlichen Verbb. sind. Bei der Dest. des wäss. A. resultieren zwei konstant sd. Fll., von denen die eine der A., die andere ein konstant sd. Gemisch ist. Fernerhin werden untersucht: tertiärer Butylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Untersuchungen.

	$Sdp._{760}$		$D.^0_4$		Prozentgehalt an Alkohol in der Mischung	
	Alkohol	Mischung	Alkohol	Mischung	Gew.-Prozz.	Mol.-Prozz.
Methylalkohol . .	64,70	—	0,81000	—	—	—
Äthylalkohol . .	78,30	78,15	0,80625	0,81941	95,57	89,43
Isopropylalkohol .	82,44	86,37	0,80120	0,83361	87,90	68,54
Tert. Butylalkohol	82,55	79,91	—	0,83043	88,24	64,59
n-Propylalkohol .	97,19	87,72	0,81923	0,88004	71,69	43,17
Isobutylalkohol .	108,06	89,82	0,81698	zwei Schichten	66,80	32,86
Isoamylalkohol .	132,05	95,15	—		50,40	17,21

Be.

Sidney Young und Emily C. Fortey. Eigenschaften der Gemische niederer Alkohole mit Benzol und mit Benzol und Wasser[2]). — Vff. untersuchen in Fortsetzung ihrer früheren Versuche die Verwandtschaft der Alkohole zu den Paraffinen. Da das erste flüssige Paraffin, Hexan, zu kostspielig ist, verwenden sie Bzl., dessen Mischungen mit A. annähernd dieselben konstanten Sdpp. zeigen wie die A.-Hexan-Gemenge. Wie bei den W.-A.-Gemischen bildet sich hier auch meistenteils eine konstant sd. Fl., deren Zus. und Sdp. die hier wiedergegebene Tabelle enthält. Die Striche deuten an, daß kein konstant sd. Gemisch vorhanden ist. Da mit steigendem Mol.-Gew. des A. auch der Sdp. seines Benzolgemisches steigt, ist es erklärlich, daß kein Isoamylalkohol-Bzl.-Gemisch bestehen kann, denn sein Sdp. müßte höher liegen als der des Bzl. selbst. Ähnliche Betrachtungen, auf die ternären Gemenge übertragen, ergeben, daß vom Isobutylalkohol an keine ternäre Mischung mehr übergeht, sondern ein binäres Bzl.-W.-Gemisch, dessen Sdp. tiefer liegt.

	Mischung von A. mit Bzl.		Mischung von A., Bzl. und W.			
	konst. $Sdp._{760}$	Mol.-Proz. A.	konst. $Sdp._{760}$	Mol.-Proz. A.	Mol.-Proz. Bzl.	Mol.-Proz. W.
Methylalkohol . .	58,34°	61,4	—	—	—	—
Äthylalkohol . .	68,24°	44,8	64,86°	22,8	53,9	23,3
Isopropylalkohol .	71,92°	39,3	66,51°	18,6	56,5	24,9
Tert. Butylalkohol	73,95°	37,7	67,30°	17,5	55,0	27,5
n-Propylalkohol .	77,12°	20,9	68,48°	8,9	62,8	28,3
Isobutylalkohol .	79,84°	9,71	—	—	—	—
Isoamylalkohol .	—	—	—	—	—	—

Be.

[1]) Chem. Soc. J. 71, 920; JB. f. 1897, S. 1142. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 739—752.

Sidney Young und Emily C. Fortey. Fraktionierte Destillation als Methode zur quantitativen Analyse[1]). — Destilliert man ein Gemenge zweier Fll., so ist das Gew. des Destillats, das unter dem arithmetischen Mittel des Sdp. der beiden Komponenten übergeht, fast genau gleich der im Gemisch enthaltenen Menge der niedriger sd. Komponente. Bilden die Komponenten ein konstant sd. Gemenge, so geht dieses in gesetzmäßiger Menge über. Sind n-Komponenten vorhanden, so sind die im Gemisch enthaltenen Mengen gleich dem Gew. des übergegangenen Destillats unter dem Mittel der Sdpp. der ersten und zweiten, der zweiten und dritten Komponente usw. Nicht anwendbar ist die auf diese Erscheinung gegründete analytische Methode auf Gemenge wie Äthylalkohol-W., n-Hexan-Bzl., weil hier der Einfluß der Menge der einen Komponente auf die Veränderung des Sdp. nur sehr gering und deshalb keine ausreichende Trennung möglich ist. *Be.*

Sidney Young. Dampfdrucke und Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen[2]). — Der Dampfdruk eines Gemisches zweier nicht mischbarer Fll. ist gleich der Summe der Einzeldampfdrucke bei derselben Temperatur. Für vollkommen mischbare Fll. wurde von Guthrie[3]) eine Dampfdruckformel $P = \frac{p \,.\, P_A + (100 - p) P_B}{100}$ aufgestellt, in der P, P_A, P_B die Dampfdrucke des Gemisches und der Komponenten, p die Gew.-Prozz. der Komponenten bedeuten. Die Beziehung zwischen Dampfdruck und prozentischer Zus. ist also durch eine Gerade darstellbar. Nach van der Waals[4]) ist die Kurve dieser Beziehung eine Gerade, wenn die kritischen Drucke der Fll. gleich sind und die Gleichung $a_{1,2} = \sqrt{a_1 \,.\, a_2}$ gilt, in der $a_{1,2}$ die Anziehung der ungleichen, a_1 und a_2 die der gleichen Moll. bedeuten. In der Guthrieschen Gleichung würde dann p nicht Gew., sondern Mol.-Prozz. bedeuten. Die Beziehung $a_{1,2} = \sqrt{a_1 \,.\, a_2}$ wird bei chemisch nahe verwandten Körpern gelten. Von solchen sind Äthyljodid und -bromid genau von Guthrie untersucht worden. Die beobachteten Dampfdrucke entsprechen den aus der Formel berechneten ziemlieh gut, wenn man Mol.-Prozz. in Rechnung bringt. Die Abweichungen betragen dann 1 bis 2 Proz., für Gew.-Prozz. jedoch 8 bis 10 Proz. Nach Versuchen von Fortey prüft Vf. die Gültigkeit der Formel für Gemenge von Chlor- und Brombzl. Die Bestimmungen des spez. Gew. der Mischungen ergeben, daß Volum- und Temperaturänderungen beim Vermischen nicht auftreten. Die Messung der Dampfdrucke der Gemische gibt Werte, die von den theoretischen um weniger als 0,1 Proz. abweichen. Berechnet man p mit Hilfe des gefundenen Dampfdruckes der Mischung und der von Ramsay und Young[5]) gemessenen Dampfdrucke der Komponenten, und trägt man die Prozz. als Abscissen, die den gewählten Dampfdrucken entsprechenden Sdpp. als Ordinaten auf, so entstehen gerade Linien. *Be.*

Sidney Young. Korrektur der Siedepunkte von Lösungen vom beobachteten auf den normalen Druck[6]). — Ramsay und Young

---

[1]) Chem. Soc. J. **81**, 752—768. — [2]) Daselbst, S. 768—776; Chem. News **86**, 290. — [3]) Phil. Mag. [5] **18**, 517. — [4]) Proc. Roy. Acad. of Amsterdam **3**, 170. — [5]) Chem. Soc. Trans. 1885, S. 4760. — [6]) Chem. Soc. J. **81**, 777—782.

fanden, daß sich die Beziehungen zwischen den Sdpp. zweier Substanzen bei verschiedenen Drucken ausdrücken lassen durch die Gleichung:

$$\frac{T'_A}{T'_B} = \frac{T_A}{T_B} + c(T'_B - T_B),$$

wo T'_A und T'_B (absolute Temperaturen) die Sdpp. beim Druck p_1, T_A und T_B die Sdpp. beim Druck p darstellen und c eine sehr kleine Konstante ist. Crafts stellte dann eine Tabelle für 25 Stoffe auf, die die Sdpp., die Werte von $\Delta t/\Delta p$ zwischen 720 und 770 mm Druck und des Quotienten $\frac{\Delta t}{\Delta p} \cdot \frac{1}{T} = H$ enthält. Die Konstante H, die Nernst durch 50 dividiert und so auf die Druckveränderung von 1 mm reduziert, dient zur Korrektur der Sdpp. auf n-Druck. Vf. erweitert diese Tabelle für eine große Reihe von Substanzen und korrigiert einige Fehler. Seine Konstante $C = \frac{dt}{dp} \cdot \frac{1}{T}$ ist für 760 mm berechnet und weicht nur wenig von der früheren ab. Je komplexer das Mol. ist, desto niedriger ist sie, auch steigendes Mol.-Gew. allein kann sie erniedrigen. Für n-Verbb. ist sie meist kleiner als für Isoverbb. Ersatz von H durch Halogen, sowie Assoziation im flüssigen Zustande erniedrigen die Konstante. Bei hydroxylhaltigen Verbb. treten verschiedene entgegengesetzte Einflüsse auf. Um einen Sdp. auf den normalen zu reduzieren, wird Δt zugefügt, wo $\Delta t = (760 - p)(273 + t)\,C$ ist. Zwischen C und dem Verhältnis der wirklichen zur theoretischen Dichte eines idealen Gases $Dc/D'c$ besteht die Beziehung, daß mit wachsendem C $Dc/D'c$ abnimmt. Auch zu anderen den Gasgesetzen entstammenden Größen steht C in Beziehung. *Be.*

Lord Rayleigh. Destillation binärer Gemische[1]). — Vf. leitet das Konowalowsche Prinzip aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ab und gibt eine Formel zur Berechnung des Rückstandes der Dest. aus den Kurven der jeweiligen Zus. von Dampf und Fl. Als Beispiele für diese Berechnung benutzt er Gemische von W.-A. und W.-Essigsäure. Gemische von W.-A., W.-KCl, W.-Essigsäure, W.-NH_3, W.-H_2SO_4 wurden experimentell untersucht und die einander entsprechenden Zuss. von Fl. und Dampf durch D.-Bestst. oder durch Titration festgestellt. Die Kurven, welche die Resultate enthalten, haben als Koordinaten die Zuss. von Dampf und Fl. Bei dieser Darstellungsweise kennzeichnen sich die Fll., welche ein Gemisch von maximalem oder minimalem Sdp. bilden, dadurch, daß die Kurven die Diagonale kreuzen. Mit Hilfe eines neuen vom Vf. angegebenen Destillationsapparates läßt sich ein Gemisch — auf Grund des Gegenstromprinzips — in einer Operation leicht in seine Bestandteile zerlegen. *Be.*

H. R. Carveth. Studien über Dampfzusammensetzung. II[2]). — Mit Hilfe der Phasenregel angestellte Betrachtungen über Systeme von Fl. und Dampf ergeben, daß das Gleichgewicht nicht erreicht wird, solange sich die das Gleichgewicht bestimmenden Faktoren verändern, wenn eine Phase dem System zugefügt oder ihm entzogen wird. Leitet

---

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 521—537; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1400. — [2]) J. physic. Chemistry 6, 237—256, 321—338.

man in eine Fl. ihren Dampf, so tritt Gleichgewicht ein, wenn der Sdp. erreicht ist. Äußere Umstände können leicht das Gleichgewicht eines Systems mehrerer Phasen beeinflussen. Wenn die Berührung der Phasen untereinander erschwert ist, so stellt sich der Gleichgewichtszustand nur unvollkommen ein und seine Kriterien — z. B. der Sdp. — sind ungenau. Praktische Bedeutung erhalten diese Erscheinungen bei der Mol.-Gew.-Best. nach der Siedemethode. Man sucht sich mit Hilfe von Siedeerleichterern zu helfen. Bessere Resultate erhält man, wenn der Dampf des Lösungsmittels durch die Lsg. geleitet und diese dadurch zum Sieden gebracht wird. Auf diese Art ergaben sich Sdpp., die um 0,1 bis 0,2° tiefer lagen als die von Beckmann bestimmten. Die Temperatur des eingeleiteten Dampfes hat nur einen geringen Einfluß auf den Sdp. Mit einem von Ira H. Derby[1]) konstruierten Dest.-App. wurden Systeme zweier Komponenten untersucht und die zur Dest. notwendige Wärmemenge bestimmt. Es ergibt sich, daß zur Dest. eines 89,9 %igen A. weniger cal. notwendig sind, als für einen mehr W. enthaltenden. Mit einem vom Vf. konstruierten Siedeapparat, der durch Dampf geheizt wird, wurden Systeme von zwei, drei und mehr Bestandteilen und einer wechselnden Zahl von Phasen untersucht. Besonders brauchbar ist die Methode für gesättige Lsgg. und zur Entwässerung von Salzen. Tritt eine allmähliche Veränderung des Sdp. auf, so läßt sich der Verlauf einer chemischen Rk. verfolgen. *Be.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke ternärer Gemische[2]). — Diese Arbeit ist eine Zusammenfassung von fünf früher erschienenen Abhandlungen[3]). *Be.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. I[4]). — Nachdem Vf. früher die Dampfdruckverhältnisse in ternären Systemen theoretisch abgeleitet hat, behandelt er nunmehr ein Beispiel und bestimmt für W., Aceton, Phenol sowohl die Dampfdrucke von je zwei der Komponenten, als auch die der ternären Mischung. *Ba.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. II[5]). — Vf. stellt die Ergebnisse der vorangehenden[6]) Abhandlung im Dreiecksdiagramm dar und bespricht die daraus abzuleitenden Folgerungen. *Ba.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. III[7]). — In Fortsetzung der früheren[8]) Abhandlung werden die Verhältnisse betrachtet, welche bei konstantem Druck und wechselnden Temperaturen bestehen. *Ba.*

Clifford D. Holley. Flüssigkeitsgemische von konstantem Siedepunkt [Minimumsiedepunkte][9]). — Die Sdpp. von Gemischen wurden in Anlehnung an die Versuche von Garnett Ryland bestimmt, um Minimumsdpp. zu finden, d. h. Flüssigkeitsgemische, die einen konstanten

---

[1]) J. physic. Chemistry **5**, 179. — [2]) Archives néerland. sc. exact. et natur. [2] **7**, 99—265. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **36**, 257, 413, 710; **37**, 129; **38**, 227; JB. f. 1901, S. 24. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 485—510. — [5]) Daselbst **40**, 440—464. — [6]) Siehe vorangehendes Referat. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 331—345. — [8]) Siehe die vorangehenden Referate. — [9]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 448.

Sdp. haben, der tiefer liegt als der Sdp. der niedrigst sd. Komponente. Von den 16 untersuchten flüssigen Paaren wurde ein Minimumsdp. gefunden bei Amylalkohol-Amylbromid, Isobutylalkohol-Amylbromid, Propylalkohol-Amylbromid, Amylalkohol-Amylacetat. Kein konstanter Sdp. fand sich bei Mischungen von Amylalkohol mit Amylbutyrat und Bromoform, von Amylacetat mit Äthylenbromid, Amylbromid, Amyljodid, Bromoform, Äthylbutyrat, von Amylbromid mit Äthylbutyrat und Toluol. Die Konstitution der Stoffe hat einen größeren Einfluß auf die Bildung minimal sd. Gemische als die Nähe der Sdpp. der Komponenten. *Be.*

J. P. Kuenen und W. G. Robson. Mischungen mit maximalem oder minimalem Dampfdruck[1]). — Ein Flüssigkeitsgemisch mit maximalem Dampfdruck besitzt im allgemeinen ein Minimum der kritischen Temperatur, ein solches mit minimalem dagegen ein Maximum der letzteren, wie dies die van der Waalssche Theorie verlangt, mit der Voraussetzung, daß keine Assoziation stattfindet. Von den untersuchten Flüssigkeitsgemischen: Propylalkohol-W., Aceton-Chlf. und Kohlendioxyd-Äthan verhält sich das erste (Propylalkohol mit 25 Proz. W.) insofern abweichend, als einem bis zum kritischen Punkt beobachteten Dampfdruckmaximum kein Minimum der kritischen Temperatur entspricht. Das untersuchte Aceton-Chlf.-Gemisch zeigte ebensowenig ein Maximum der kritischen Temperatur, bei der übrigens — wahrscheinlich infolge gegenseitiger starker Assoziation — das Dampfdruckminimum verschwindet. Die bei tiefen Temperaturen untersuchten Kohlendioxyd-Äthangemische zeigten ein Dampfdruckmaximum und ein Minimum der kritischen Temperatur. *Wö.*

Eduard Herzen. Über die Oberflächenspannung von Mischungen normaler Flüssigkeiten[2]). — Die Oberflächenspannung wurde bei Fl.-Gemischen aus der kapillaren Steighöhe bestimmt. Untersucht wurden *Anilin-Toluol*, *Dimethylanilin-Toluol*, *Benzol-Äthylacetat*, *Nitrobenzol-Äthylacetat*, *Dimethylanilin-Äthylacetat*, *Anilin-Benzol*, *Toluol-o-Toluidin*, *Benzol-Nitrobenzol*, *Toluol-Nitrobenzol*, *Anilin-o-Toluidin*, *Benzol-Dimethyl-o-toluidin*, *Toluol-Dimethyl-o-toluidin*, *Anilin-Dimethylanilin.* Aus den Formeln von van der Waals und der Theorie von Lorentz über die Veränderung der Anziehungskonstante läßt sich ein theoretischer Wert berechnen, der von dem experimentell gefundenen des Vfs. um 1 bis 2 Proz. abweicht, wenn normale Fll. vorliegen, bei den polymeren sind die Abweichungen, die stets einen Gang aufweisen, noch größer. Theoretische Überlegungen ergeben, daß man die Oberflächenspannung von Gemischen aus den einzelnen Spannungen der Komponenten nach der Formel von Lorentz $a_x = a_1 x^2 + 2 a_{1,2} . x (1 - x) + a_2 (1 - x)^2$ berechnen kann, wo x und $1 - x$ die mol. Anteile der Komponenten am Gemenge, a_1 die Anziehung der Komponente x, a_2 die der anderen Komponente und $a_{1,2}$ die gegenseitige Anziehung der beiden Komponenten bedeuten. Nach der Stefanschen Beziehung[3]) kann man einführen: $a_x = \frac{M}{d} \gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für den Fall, daß kein thermischer Effekt bei der

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 116—132; Ref. Chem. Centr. 73, II, 419. — [2]) Arch. ph. nat. 14, 232—260. — [3]) Wied. Ann. 29, 655.

Mischung auftritt. Tritt Erwärmung ein, so wird $a_{1,2}$ nahezu gleich $2\sqrt{a_1 a_2}$, bei Abkühlung wird er $< \sqrt{a_1 a_2}$. *Be.*

Joh. Mathieu. Über die Kapillarität der Lösungen [1]). — Ludwig [2]) hatte beobachtet, daß eine gut ausgetrocknete, reine Schweinsblase aus einer gesättigten NaCl-Lsg. Kristalle ausschied, indem sie das W. in sich aufnahm. Diese Erscheinung, die Aufnahme des Lösungsmittels aus der Lsg. unter Bildung eines Konzentrationsunterschiedes, untersucht Vf. an verschiedenen Membranen (Tonzellen, Tonplatten, Pergamentpapier, Schweinsblase), indem er durch Potentialmessungen die Konzentrationsveränderungen in Lsgg. von $CdSO_4$ und $HgNO_3$ verfolgt. — Kapillaren ergeben dieselben Resultate wie Membranen, und zwar nähert sich die aufgesaugte Lsg. um so mehr dem reinen Lösungsmittel, je enger die Röhren sind. In einer semipermeablen Membran kann man also kapillare Kanäle annehmen, die so fein sind, daß nur reines Lösungsmittel aufgesaugt wird. *Be.*

Desiderius Pekár. Über die molekulare Oberflächenenergie der Lösungen. (Das Molekulargewicht des Schwefels [3]). — Nach dem Gesetze von Eötvös ändert sich die mol. Oberflächenenergie der normalen Fll. proportional mit der Temperatur. Schon Eötvös hatte gefunden, daß dieses Gesetz auch für Mischungen von Ä. und CS_2 gilt, wenn man für das Molekularvolumen den Wert $\frac{v_1 + cv}{c+1}$ setzt, wo v und v_1 die einzelnen Molekularvolumina und c das Mischungsverhältnis bedeuten. Vf. untersucht andere Gemische und Lsgg. und findet, daß die Temperaturkoëffizienten immer konstant bleiben, wenn das Molekularvolumen nach der obigen Formel berechnet wird. Auf Grund dieser Tatsache lassen sich Mol.-Bestst. gelöster Körper anstellen, wenn man annimmt, daß der Temperaturkoëffizient des Lösungsmittels und der Lsg. derselbe ist. Diese Annahme gilt annähernd. Aus den Messungen von Lsgg. von S in CS_2 und S_2Cl_2 ergibt sich, daß zwischen 17° und 100° der gelöste Schwefel aus 6, vielleicht sogar 8 Moll. bestehen muß. *Be.*

James Barnes. Über die Beziehung der inneren Reibung der Gemische von Lösungen verschiedener Salze zu ihrem Ionisationszustande [4]). — Vf. berechnet nach der von MacGregor angegebenen Methode zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften von Lsgg. aus ihrem Dissoziationsgrad [5]) die innere Reibung von Lsgg. und Lösungsgemischen. Er verwendet NaCl, KCl, $BaCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CuSO_4$ und benutzt die früher angestellten Leitfähigkeitsmessungen dieser Salze zur Berechnung des Dissoziationsgrades. Diese Berechnung bietet für die Lösungsgemische einige Schwierigkeiten und geschieht auf graphischem Wege. Die berechneten Werte stimmen sowohl bei den einfachen Lsgg. wie auch bei den Gemischen gut mit den direkten Messungen der inneren Reibung überein. *Be.*

Alf Sinding-Larsen. Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolekülverbindungen [6]). — In einer Lsg., deren Konz. nicht an allen

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 340—366. — [2]) Zeitschr. f. rationelle Medizin 8, 19. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 433—452. — [4]) Chem. News 85, 4—5, 30—31, 40—42. — [5]) Trans. of the Nova Scotian Inst. of Science 9, 219; JB. f. 1898, S. 161. — [6]) Ann. Phys. [4] 9, 1186—1197.

Stellen dieselbe ist, scheinen sich Schichten verschiedener mol. Struktur zu bilden, die deutlich hervortreten, wenn die Lsg. an einer Stelle erwärmt wird, und wenn der Unterschied des spez. Gew. der konz. Lsg. und des Lösungsmittels groß ist. Durch Temperaturdifferenz innerhalb der Lsg. wird eine selbständige Zirkulationsbewegung innerhalb jeder Schicht hervorgerufen. Die Temperatur nimmt innerhalb jeder Schicht nach oben zu. Das Wärmeleitungsvermögen innerhalb der Schicht ist größer als beim Übergang von einer Schicht zur anderen. Die Grenzflächen der Schichten zeigen Oberflächenspannung. Es scheint ein gesetzmäßiges Verhältnis zwischen der Art der Bestandteile der Lsg. und der Zahl und Art der Schichten zu bestehen. *Be.*

D. P. Konowalow. Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opalescenz [1]). — Vf. suchte den Zusammenhang zwischen der Opalescenz und den Änderungen des Partialdruckes des Dampfes in dem kritischen Gebiet der Lsgg. festzustellen. (Bekanntlich tritt die Opalescenz auf bei kolloidalen Lsgg. und in Lsgg. von Fll. in der Nähe des kritischen Punktes.) Es mußte ein Paar von Fll. gefunden werden, die nicht ganz ineinander l. sind, deren kritische Lösungstemperatur genügend niedrig liegt, um sowohl den Partialdruck, als die Größe der Löslichkeit bequem messen zu können. Das wurde in einem Gemisch von Anilin und Amylen (Trimethyläthylen) gefunden, dessen kritische Temperatur, bei der die Lsg. in zwei Schichten zerfällt, 14,5° ist. Bei dieser Temperatur kann der Dampfdruck des Anilins vernachlässigt werden, so daß der Partialdruck des Dampfes über der Lsg. innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem Dampfdruck des Amylens ist. Zum Vergleich wurden dann noch Messungen an analogen Flüssigkeitsgemischen angestellt, wie Jodmethyl-Nitrobenzol, Äther-Nitrobenzol, Amylen-Nitrobenzol und Pentan-Nitrobenzol. Vf. fand, daß die Partialdrucke des Amylens im kritischen Lösungsbereich sowohl von der Zus. der Lsg. als auch von der Zus. des unterhalb der kritischen Temperatur sich befindenden Gemisches unabhängig sind. Die Dicke der Schicht, welche sich bei Änderung der Temperatur aus gesättigten Lsgg. abscheidet, wird durch die Formel $X = \frac{\Delta V}{V_I - V_{II}}$ bestimmt, wo X das Vol. der Schicht, in Teilen des Vol. der ursprünglichen Lsg. ausgedrückt, ist, V_I und V_{II} der Gehalt der sättigenden Fl. in beiden Schichten in Teilen des Vol. und ΔV die Änderung ihrer Löslichkeit in denselben Einheiten sind. Die Formel zeigt, daß die Dicke der Schicht von der Form der Löslichkeitskurve abhängt. Die Empfindlichkeit des Erscheinens der Trübung hängt von der Schnelligkeit ihres Wachstums mit der Temperatur ab, d. h. $\frac{dx}{dt} = \frac{dv/dt}{V_I - V_{II}}$. Die Empfindlichkeit der Methode ist desto größer, je geringer der Unterschied in der Zus. der Schichten und je flacher die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Vol. darstellt, im gegebenen Punkt ist. Für den kritischen Punkt ist die Empfindlichkeit am größten, man kann sagen, eine unbeschränkte, denn dann ist $\frac{dv}{dt} = \infty$ und $V_I - V_{II} = 2\,dv$ bei

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 738—766.

$\Delta t = dt$. Für die kritische Temperatur ist auch $dx = \frac{dv}{2dv} = \frac{1}{2}$, d. h. bei der geringsten Temperaturänderung zerfällt die kritische Lsg. in zwei gleiche Voll. Die oberhalb der kritischen Lösungstemperatur auftretende Opalescenz hängt nicht mit der Einheitlichkeit der Fll. zusammen. Im kritischen Gebiet wird die Opalescenz verstärkt. Die Ursache der Opalescenz in den Fll. ist Staub, wie Tyndall zuerst nachgewiesen hat. In dem kritischen Gebiet wird sie infolgedessen sehr verstärkt, weil dann der Partialdruck des Dampfes von der Zus. der Lsg. unabhängig ist. Die Opalescenz kolloidaler Lsgg. ist vielleicht dadurch hervorgerufen, daß ein unbedeutender Teil des Kolloids durch den Staub, der immer in der Lsg. vorhanden ist, ausgefällt wird. Sie kann daher nicht als Beweis der Inhomogenität dieser Lsgg. dienen. — Der Arbeit ist eine Tabelle beigefügt. *Lw.*

L. Crismer. Physikalische Konstanten, kritische Lösungstemperatur und osmotischer Druck [1]). — Zur Bestimmung der Reinheit eines Körpers und zu seiner Identifizierung eignet sich unter den physikalischen Konstanten am besten die kritische Lösungstemperatur. Sie läßt sich leicht und schnell bestimmen und ist ein sehr empfindliches Kriterium für die Reinheit eines Körpers. Vf. bespricht als Beispiel den absoluten A. Durch D. und Siedepunktsbestimmungen ist es nur schwer möglich, 0,5 bis 1 Proz. W. im A. aufzufinden. Die kritische Lösungstemperatur des A., z. B. in P. Ä., gibt einen guten Anhalt für die Reinheit des A. Die Versuche lassen sich im Reagenzglas ausführen, wenn das richtige Lösungsmittel gewählt wird. *Be.*

J. Thovert. Diffusion von Elektrolyten gegen das Diffusionsgefälle [2]). — Läßt man eine Säure, die einem anderen Elektrolyten beigemengt ist, in eine säurefreie Lsg. desselben Elektrolyten von derselben Konz. hinein diffundieren, so ändert sich, wie Abegg gezeigt hat [3]), auch die Konz. des letzteren. Um dies zu zeigen, schichtete Vf. über eine gemischte Lsg. eine andere, die in bezug auf einen Elektrolyten der Mischung von gleicher Konz. war. In einem Gefäß von 10 cm Höhe befand sich unten $^1/_3$ Mischung, oben $^2/_3$ einfache Lsg. Nach gewisser Zeit wurde die Fl. in drei gleichen Teilen abgehebert und analysiert. Die Messungen geschahen mit Mischungen von $HCl + NaCl$, $HCl + KCl$, $HNO_3 + AgNO_3$, $H_2SO_4 + HCl$. Die Versuche ergaben, daß der beiden Lsgg. gemeinsame Elektrolyt mit Ausnahme der letztgenannten Mischung ebenfalls wandert, und zwar von Orten niederen osmotischen Druckes nach Orten höheren Druckes. Die Resultate lassen sich, wie Vf. zeigt, aus der Nernstschen Diffusionstheorie vorhersehen. *H. D.*

George A. Hulett. Beziehungen zwischen negativem und osmotischem Druck [4]). — Nach Beobachtungen des Vf. kann eine Flüssigkeitssäule einen negativen Druck bis zu 377 mm Hg aushalten, ohne zu zerreißen. Man kann den osmotischen Druck auch als negativen Druck auffassen. Die Dampfdruckerniedrigungen durch osmotischen Druck und durch negativen Druck haben dieselben Zahlenwerte. *Be.*

---

[1]) Bull. ass. Belg. chim. **16**, 83—94; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 3. — [2]) Compt. rend. **134**, 826—827. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 257; **JB. f.** 1893, S. 54. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 353—368.

Peter Fireman. Ableitung der Größe des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen entsprechend der kinetischen Theorie[1]). — Vf. überträgt die Überlegungen der kinetischen Gastheorie auf die Lsgg. und schließt, daß die mol. kinetische Energie des gelösten Körpers gleich der eines Gases bei derselben Temperatur ist, und daß die Zahl der Stöße der gelösten Molekeln auf eine semipermeable Wand nur abhängt von der vorhandenen Molekelzahl und ihrer Geschwindigkeit. So ergibt sich, daß der osmotische Druck gleich dem Gasdruck einer Substanz ist. *Be.*

H. N. Morse und J. C. W. Frazer. Die Darstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke[2]). — Vff. konstruierten nach einer früher besprochenen Methode[3]) Zellen, die den höchsten osmotischen Druck einer normalen Zuckerlsg. der Messung zugänglich machten. Sie besprechen eingehend die neuen und die früher verwandten Zellenformen und die Schwierigkeiten bei der Herstellung. Die neuen Zellen, mit denen ein Druck von 31,5 atm. darstellbar war, zeigen noch einige Mängel. Einige vorgenommene Messungen zeigen, daß der osmotische Druck einer halbnormalen Zuckerlsg. bei 20° 13 bis 14 atm., der einer normalen 31,4 atm. beträgt. *Be.*

Herbert Hausrath. Eine Differentialmethode zur Bestimmung kleiner Gefrierpunktsdepressionen[4]). — Zur Gefrierpunktsbestimmung wurde in Anlehnung an die Methode von Nernst und Abegg ein App. konstruiert, der aus zwei Gefriergefäßen besteht. Das eine enthält das Lösungsmittel, das andere die Lsg. In jedem ist ein Thermoelement angebracht. Der Vergleich der beiden Meßinstrumente gestattet, Depressionen von wenigen Hunderttausendsteln Grad festzustellen. Beim Harnstoff wurde das Raoultsche Gesetz bis zu Konzz. von 0,0005 n bestätigt; Rohrzucker gab zu große Depressionen, A. unsichere und anormal kleine Werte. Die untersuchten Elektrolyte [$Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, NaCl, HCl, H_2SO_4, KOH, Dichloressigsäure, Essigsäure] zeigten Werte, die durch die Hydrolyse nicht beeinflußt waren. Bei den starken Elektrolyten wurde das Massenwirkungsgesetz nicht bestätigt gefunden. *Be.*

P. D. Chruschtschow. Kryoskopische Untersuchungen[5]). — Die Arbeit läßt sich ausführlich nicht wiedergeben. Vf. beschreibt sehr detailliert den App., den er konstruiert hat, um die Größe der Depression des Erstarrungspunktes, welche durch Auflösung von Salzen und anderen Substanzen in Fll. hervorgerufen wird, mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke zu bestimmen. Die von ihm angebrachten Vervollkommnungen aller hinzugehörenden Teile des App. gestatten es, Temperaturdifferenzen bis zu 0,0001° direkt abzulesen und nicht abzuschätzen. Es wurden wäss. Lsgg. von NaCl, KCl, KBr, K_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$, H_2SO_4 und Rohrzucker untersucht. Vf. kommt auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüssen: 1. Die Methode der Temperaturbestimmung mit Hilfe des elektrischen Thermometers ist für die Bestimmung der Erstarrungspunktsdepression die empfindlichste, genaueste

---

[1]) J. physic. Chemistry 6, 636—639. — [2]) Amer. Chem. J. 28, 1—23. — [3]) Morse und Horn, daselbst 26, 80; JB. f. 1901, S. 29. — [4]) Ann. Phys. [4] 9, 522—554. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 153—182 u. 323—350.

und sicherste. 2. Die Größe des „Depressionskoëffizienten“ C/P (wo C die beobachtete Depression und P der Salzgehalt der Lsg. ist), folglich auch die des mol. Depressionskoëffizienten $C/P . M$, hängt nicht in allen wäss. Lsgg. gleichmäßig vom Verdünnungsgrad ab; die Änderung dieser Größe mit der Verdünnung läßt eine direkte Analogie mit dem Gang des Dissoziationsprozesses, wie die Theorie von Arrhenius verlangt, nicht erblicken. In der Abhandlung sind mehrere Abbildungen vom Vf. gebrauchter App. enthalten. *Lw.*

K. Prytz. Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung bei konstanter Temperatur [1]). — Die Lsg., deren Gefrierpunkt bestimmt werden soll, läßt man in Eis tropfen und erhält schon dadurch allmählich die Gefriertemperatur. Durch eine Messingspirale, die im Eisgefäß liegt und seine Temperatur annimmt, fließt ein anderer Teil der Lsg. Ein Beckmannthermometer, das mit dem äußersten Teil der Spirale umwickelt ist, steht in einem Dewarschen Gefäß, in das die Lsg. aus der Spirale hineinströmt. Die abgelesene konstante Temperatur ist der Gefrierpunkt. *Be.*

Thos. C. Hebb. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung für Elektrolyte [2]). — In der Gleichung $\delta = k(1-\alpha) + l\alpha$ bedeutet δ die äquivalente Gefrierpunktserniedrigung, α den Dissoziationsgrad bei 0°, k die Erniedrigungskonstante für den undissoziierten, l diejenige für den dissoziierten Teil des gelösten Elektrolyten. Ist m die Gefrierpunktserniedrigungskonstante für ein g-Mol. des undissoziierten, i diejenige für ein Grammion des dissoziierten Teiles, so ist z. B. beim NaCl $k = m$, $l = 2i$. Mit Hilfe der Versuchsdaten verschiedener Forscher wurden mit der obigen Formel die Konstanten k und l bei einer Anzahl von Elektrolyten in mäßigen Verdünnungen (KCl, NaCl, HCl, NH_4Cl, KNO_3, HNO_3, KOH, $BaCl_2$, K_2SO_4, Na_2SO_4, H_2SO_4, $MgSO_4$, H_3PO_4) bestimmt. Da die Bestimmungen in stark verdünnten Lsgg. ungenau sind, wurden diese bei der Berechnung ausgeschieden. Die Ermittelung von k und l geschah auf graphischem Wege. α und δ dienten als Koordinaten. Da sich k weniger genau bestimmen läßt wie l, sind die Schwankungen der Werte von m größer als die der Werte von i. Es ergaben sich als Mittelwerte $m = 1{,}932$, $i = 1{,}851$. MacGregor [3]) hat auf anderem Wege gefunden $m = 1{,}895$, $i = 1{,}850$. Da k weniger genau ist wie l, so folgt unter der Annahme, daß $m = i$ ist, als Wert für die Konstante der Gefrierpunktserniedrigung 1,85, eine Zahl, die der von van 't Hoff theoretisch abgeleiteten gut entspricht. *Be.*

Y. Osaka. Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen [4]). — Zu den Lsgg. von K_2SO_4 wurden Harnstoff und Phenol, zu denen von Na_2SO_4 Mannit und Phenol zugesetzt. Die gemessenen Gefrierpunktsdepressionen der Gemenge waren nahezu die Summe der Depressionen der Bestandteile. Phenol erniedrigt die Depression des K_2SO_4 etwas, während man aus der von Rothmund und Wilsmore [5]) beobachteten gegenseitigen Erniedrigung der Löslichkeit

---

[1]) Ann. Phys. [4] 7, 882—892. — [2]) Trans. of the Nova Scotian Institute of Science 10, 401—421; Ref. Chem. Centr. 73, II, 241. — [3]) Trans. Roy. Soc. Can. [2] 6, 3; Proc. u. Trans. N. S. Inst. of Sc. 10, 211; Chem. Centr. 71, II, 1227 (1900); JB. f. 1900, S. 20. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 560—564. — [5]) Daselbst 40, 626 (1901).

dieser Körper das Gegenteil hätte erwarten sollen. Der Grund für diese Diskrepanz liegt vielleicht darin, daß Phenol die Dissoziation des K_2SO_4 herabsetzt. *Be.*

E. Beckmann. Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrößen. V.[1]) — Der schon früher beschriebene App. zur Bestimmung von Mol.-Geww. nach der Siedemethode war für direkte Heizung eingerichtet und mit einem Luftmantel ausgestattet. Um ein regelmäßiges Sieden herbeizuführen, mußte er mit einem Füllmaterial — Platintetraëder — beschickt werden. Dies wird entbehrlich, wenn man das Siederohr durch strömenden Dampf des Lösungsmittels heizt. Vf. beschreibt einen zu diesem Zweck konstruierten App. Aus einem umgebenden, direkt geheizten Mantel steigt der Dampf durch ein Glasrohr in das Siederohr, das die Substanz enthält. Dort wird er teilweise kondensiert, der übrige Dampf wird in einem angelegten Kühler verflüssigt. Ein Überlaufrohr ermöglicht es, diese Fl. beliebig in das Siederohr oder den Mantel zurückfließen zu lassen. Am Siederohr ist eine Graduierung angebracht, an der man die darin befindliche, aus dem Dampf kondensierte Lösungsmittelmenge ablesen und so die Konz. der betreffenden Lsg. feststellen kann. — Der Vorteil der neuen Methode liegt in der Möglichkeit, ohne Siedeerleichterer arbeiten zu können. Auch gestattet sie wiederholtes Anheizen. Das veränderliche Vol. der Lsg. im Siederohr kompliziert dagegen das Arbeiten etwas, auch ist die notwendige Lösungsmittelmenge größer als nach der früheren Methode. Die vom Vf. angeführten Versuche mit dem neuen App. ergeben gute Resultate. *Be.*

H. Erdmann und M. v. Unruh. Molekulargewichtsbestimmungen fester und flüssiger Körper im Weinholdschen Vakuumgefäß[2]). — Um gute Wärmeisolation zu erhalten, benutzen Vff. zur Mol.-Gew.-Best. Gefäße mit evakuierten Wänden. Sie weisen darauf hin, daß diese von Weinhold[3]) und nicht von Dewar zuerst verwendet worden sind. Kondensierter Dampf des Lösungsmittels tropft in das Weinholdsche Siedegefäß, das eine ccm-Teilung trägt und das Thermometer enthält. Die Heizung geschieht durch Dampf des Lösungsmittels. Untersucht wurden *Benzoësäurephenylester*, *Schwefel* (in $CS_2 = S_8$), *Phenanthren*, *Salol*, *Trional*, *Acetylsalol*, *Benzoësäurebenzylester*, *o-Acettoluid* in CS_2 gelöst. Außer CS_2 eignet sich auch *Chlf.-Anschütz* zu tonometrischen Bestimmungen. Eine Tabelle am Schluß gibt eine Zusammenstellung tonometrischer Konstanten für einige Lösungsmittel. *Be.*

Ernest Bowman Ludlam. Eine einfache Form von Landsbergers Apparat zur Bestimmung von Siedepunkten von Lösungen[4]). — Die Konstruktion des Vfs. bringt neue Verbesserungen an dem App. von Landsberger[5]) an. Aus einem Siedekolben steigt der Dampf des Lösungsmittels in den Mantel eines doppelwandigen Rohres. Der Mantel kommuniziert mit dem Innern des Rohres, das die Substanz und das Thermometer enthält, durch ein Ventil, das sich nur nach dem Innenraum öffnen kann. Das Rohr ist graduiert, um das Vol. der aus dem eingetretenen Dampf kondensierten Fl., also die jeweilige Konz., leicht

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 129—157. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 413—424. — [3]) Weinhold, Physikalische Demonstrationen (1881). — [4]) Chem. Soc. J. **81**, 1193—1202. — [5]) Ber. **31**, 458; JB. f. 1898, S. 50.

bestimmen zu können. Die neue Konstruktion ermöglicht, viele Bestimmungen schnell hintereinander zu machen, und gibt gute Resultate. Im Laufe der Versuche fand Vf., daß Mercurochlorid sich im siedenden Pyridin in Hg und Mercurichlorid zers. Dies letzte vereinigt sich mit Pyridin zu einer kristallisierten Verb. *Be.*

G. Oddo. Ebullioskopie der flüchtigen Substanzen und über das Molekulargewicht einiger anorganischer Chloranhydride und des Jods. Antwort an Professor Ciamician. I. Mitteilung [1]). — Versuche an Lsgg. von $POCl_3$ und $POBr_3$ in Ä., Chlf., Bzl., CS_2 und in Tetrachlormethan sollen die Annahme Ciamicians widerlegen, daß die nach der ebullioskopischen Methode bestimmten Mol.-Geww. um so ungenauer werden, je geringer die Differenz zwischen den Sdpp. des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes ist. Vf. bekämpft die von Ciamician [2]) aus des Vfs. Arbeiten gezogenen Folgerungen. *Be.*

G. Oddo. Ebullioskopie der flüchtigen Substanzen. Über die von Professor Ciamician angewandte experimentelle Methode. II. Mitteilung [3]). — Vf. weist durch eigene Versuche nach, daß die von Ciamician angewandte Methode nach Beckmann und Stock [4]) nicht einwandfrei ist. Er untersucht Lsgg. von Chlf. in Ä., Jod in CCl_4, in A., in Chlf., in CS_2 und in Bzl. bei Ggw. von Spuren von W. und A. und frei von Verunreinigungen; fernerhin $POCl_3$ in Bzl., CCl_4, Chlf., CS_2 und die Einw. der Abkühlung auf Jod. *Be.*

G. Oddo. Apparat und allgemeine Methode der Ebullioskopie. III. Mitteilung als Antwort an Professor Ciamician [5]). — Mit Hilfe eines neuen Siedeapp. arbeitet Vf. eine Methode aus, die es erlaubt, die Mol.-Geww. nichtflüchtiger, flüchtiger und solcher Substanzen zu bestimmen, deren Sdp. tiefer liegt als der des Lösungsmittels, die also den Sdp. erniedrigen. Als Beispiel für die erste Art von Körpern wird untersucht *Dimethylanilin* in Bzl. und A., *Benzoyl-β-naphtol* in CCl_4, von flüchtigen Substanzen *Epichlorhydrin* in Bzl., *Isopropyljodid* in Bzl., $POCl_3$ in Bzl. und CCl_4, *Jod* in Bzl., A., CCl_4. Beispiele für den dritten Fall sind *Jodäthyl* und PCl_3 in Bzl. Substanzen, deren Sdp. höher liegt als der des Lösungsmittels und die doch den Sdp. erniedrigen, wie *Isopropyljodid* in A., geben unregelmäßige Resultate. *Be.*

G. Oddo. Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode bei flüchtigen Substanzen [6]). — Der Inhalt enthält einen Teil einer früheren Veröffentlichung des Vfs. [7]). *Be.*

G. Oddo. Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode bei flüchtigen Substanzen. Bestimmung einiger Chloranhydride [8]). — Die Abhandlung enthält das übrige früher veröffentlichte Material [9]). *Be.*

G. Ciamician. Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo [10]). — Oddo hatte gefunden, daß einige

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II, 97—106; vgl. auch JB. f. 1901, S. 36 u. 38. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, II, 221; JB. f. 1901, S. 270. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 107—122. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 106; JB. f. 1895, S. 185. — [5]) Gazz. chim. ital. 32, II, 123—138. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, 12—20. — [7]) Gazz. chim. ital. 31, II, 222; JB. f. 1901, S. 38. — [8]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, 130—137. — [9]) Gazz. chim. ital. 31, II, 222; JB. f. 1901, S. 38. — [10]) Gazz. chim. ital. 32, I, 254—260.

Chloranhydride, wie $POCl_3$, Schwefelchlorür, Thionylchlorid usw., in Bzl. gelöst, nach der kryoskopischen Methode normale, nach der ebullioskopischen höhere Mol.-Geww. hatten. Vf. hält auf Grund neuer Versuche auch nach einer neuen Veröffentlichung von Oddo[1]) an seiner Ansicht fest, daß die Resultate dieses Forschers durch die Flüchtigkeit der untersuchten Substanzen beeinflußt sind. Korr. man die Molekulargewichtswerte beim Sdp. des Bzls. mit Hilfe des Verhältnisses von gelöstem Stoff in Fl. und Dampf, so erhält man auch nach der ebullioskopischen Methode normale Mol.-Geww. *Be.*

Giacomo Ciamician. Über die Depolymerisation einiger anorganischer Chloranhydride von Prof. Oddo[2]). — Vf. sucht nachzuweisen, daß Oddo in seinen Arbeiten über Depolymerisation zu denselben Resultaten gekommen ist wie er selbst. *Be.*

G. Oddo. Über Depolymerisation[3]). — In Erwiderung auf die vorher referierte Notiz weist Vf. darauf hin, daß Ciamicians Arbeit den eigentlichen Inhalt seiner Arbeit nicht berühre. *Be.*

P. Walden. Über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel[4]). — Als Ergänzung zu einer früheren Arbeit[5]) bringt Vf. die Resultate der Untersuchungen einiger weiterer anorganischer Fll. in bezug auf ihre lösenden Eigenschaften. — I. *$AsBr_3$*. F. 31°. Eigenleitfähigkeit bei 33° $\lambda = 1{,}53 \cdot 10^{-6}$. Mol. Gefrierpunktserniedrigung $E = 189$. Mol.-Gew.-Bestst. ergeben vielfach Assoziation der gelösten Stoffe. Das Lösungsmittel zeigt erhebliches Ionisierungsvermögen. — II. *Chlorschwefelsäure*, Sdp. 78°, $D.^{25}$ 1,7875, $\lambda = 0{,}17 \cdot 10^{-3}$, hat erhebliches Ionisierungsvermögen. — III. *Schwefelsäure* wurde durch Eintragen von SO_3 in destillierte (92%ige) Säure dargestellt. $\lambda = 7{,}6 - 10{,}06 \cdot 10^{-3}$. Wegen der großen Eigenleitfähigkeit waren die Messungen der Leitfähigkeit der Lsgg. bei den beiden letzten Lösungsmitteln schwierig. In der H_2SO_4 nimmt die Molekularleitfähigkeit mit der Verdünnung ab. Das Ionisierungsvermögen ist beträchtlich. Die gefundenen moll. Leitfähigkeiten sind in H_2SO_4 größer als in SO_2, SO_2Cl_2, SO_2OHCl, so daß Vf. zu dem Schluß kommt, daß das Ionisierungsvermögen durch den Zutritt der OH-Gruppe gesteigert wird. — IV. *Schwefelsäuredimethylester*, Sdp. 85°, $\lambda = 2{,}9 \cdot 10^{-6}$, hat deutliches Ionisierungsvermögen. — Eine Tabelle am Schluß der Arbeit gibt für eine Reihe ionisierender und nichtionisierender Fll. die D. C., Assoziationsfaktoren und Verdampfungswärmen. Der Vergleich dieser Größen mit dem Ionisierungsvermögen ergibt, daß nicht einmal ein Parallelismus vorhanden ist. Lösungsmittel mit ungesättigten Valenzen können gute sowie schlechte Ionisatoren sein, und in vollständig gesättigten Fll. können Stoffe sehr gut dissoziieren. *Be.*

P. Walden und M. Centnerszwer. Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel[6]). — Im Gegensatz zu dem am meisten untersuchten Lösungsmittel, dem amphoteren W. und dem basischen flüssigen Ammoniak, prüfen Vff. das saure Schwefeldioxyd auf seine Eigenschaften

---

[1]) Gazz. chim. ital. **31**, II, 222; JB. f. 1901, S. 38. — [2]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 369—370. — [3]) Daselbst, S. 494—495. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 371—395. — [5]) Daselbst **25**, 209; JB. f. 1900, S. 87. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 145—250; Zeitschr. physik. Chem. **30**, 513—596; Wiederabdruck aus dem Bull. de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg, Juni 1901.

als Lösungsmittel. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds, $0,9 \cdot 10^{-7}$, liegt zwischen der von W. und Ammoniak, sie beruht auf einer Eigendissoziation, bei der die Ionen $SO^{\cdot\cdot} + O''$ oder $S^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,O''$ entstehen. Das flüssige SO_2 ist ein gutes Lösungsmittel für anorganische und organische Körper, bei der Auflösung tritt oft eine Farbenänderung ein. Vff. untersuchen die Leitfähigkeit einer Reihe von Salzen bei 0° in Verdünnungen von $v = 8$ bis zu $v = 2048$. Diese Salze waren: KJ, KBr, KCNS, NaJ, NH_4J, NH_4CNS, RbJ, $N(CH_3)H_3Cl$, $N(CH_3)_2H_2Cl$, $N(CH_3)_3HCl$, $N(CH_3)_4Cl$, $N(CH_3)_4Br$, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)H_3Cl$, $N(C_2H_5)_2H_2Cl$, $N(C_2H_5)H_3Cl$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_7H_7)H_3Cl$, $S(CH_3)J$. Die Lsgg. leiten zumeist gut, manche besser als wäss. Lsgg. derselben Körper. Die mol. Leitfähigkeit nimmt im allgemeinen mit der Verdünnung zu, doch ist ihr Grenzwert bei $v = 2048$ noch nicht erreicht, auch ist die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung bei verschiedenen Salzen verschieden. Die Rudolphische und van 't Hoffsche Formel ist besser erfüllt als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Durch Leitfähigkeitsmessungen sowohl wie durch die Löslichkeitsvermehrung bei Anwesenheit von Salzen gleicher Anionen konnte die Bildung von komplexen Verbb. bei HgJ_2, CdJ_2 und Jod festgestellt werden. Komplexe Verbb. enthaltende Lsgg. leiten besser als die Lsgg. der einfachen Stoffe. Veränderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur wurde vom Smp. bis zum kritischen Punkt gemessen. Die Leitfähigkeit nimmt bis zu einem gewissen Punkte mit der Temperatur zu, oberhalb dieses Maximums wird der Temperaturkoëffizient wieder geringer. Für die Dissoziation der Elektrolyte in SO_2 ist bestimmend außer der D. C., der Medialenergie, den freien Valenzen und dem Assoziationsgrade des Lösungsmittels auch die Oberflächenspannung. Die mol. Siedepunktserhöhung des flüssigen SO_2 berechnet sich zu 15,0, Mol.-Gew.-Bestst. an Nichtelektrolyten ergeben dasselbe Resultat. Elektrolyte sind meist polymerisiert im flüssigen SO_2 gelöst. Außer der einfachen Assoziation der Moll. des gelösten Stoffes scheint auch eine Assoziation zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vorhanden zu sein. *Be.*

G. Bruni. Über die Eigenschaften von Stickstoffdioxyd als Lösungsmittel [1]). — Vf. weist darauf hin, daß seine mit Berti gemeinsam ausgeführte Arbeit [2]) über denselben Gegenstand von Frankland und Farmer [3]) nicht berücksichtigt worden ist. *Be.*

Louis Kahlenberg. Nitrile als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen [4]). — Unter Zugrundelegung des theoretisch berechneten Wertes der Siedepunktserhöhung für Benzonitril berechnet Vf. aus den Versuchsdaten von Werner [5]) die Mol.-Geww. von $HgCl_2$, HgJ_2, $AgNO_3$ und Diphenylamin. Sie sind durchweg höher als die normalen. Vom Vf. ausgeführte Bestimmungen in Acetonitril, dessen mol. Erhöhung zu 14,39 berechnet wird, ergeben für Naphtalin und Diphenyl höhere, für Diphenylamin und Silbernitrat niedrigere Werte als die normalen. Silbernitrat ist ein Elektrolyt im Acetonitril, Di-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **32**, I, 187—188. — [2]) Daselbst **30**, II, 151; Accad. dei Lincei Rend. [5] **9**, I, 321; JB. f. 1900, S. 21 u. 239. — [3]) Chem. Soc. J. **79**, 1356; JB. f. 1901, S. 261. — [4]) J. physic. Chemistry **6**, 45—49. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **15**, 31; JB. f. 1897, S. 711.

phenylamin, Diphenyl und Naphtalin leiten den Strom nicht. Auffallend ist die Erscheinung, daß Leitfähigkeit und Mol.-Gew. bei diesen Lsgg. nicht unter einen Gesichtspunkt gebracht werden können. Das hohe Mol.-Gew. im Benzonitril hängt wahrscheinlich mit dem hohen Sdp. dieses Lösungsmittels zusammen. In dem niedriger sd. Acetonitril sind die gefundenen Mol.-Geww. geringer. *Be.*

H. M. Dawson. Über die Molekularkomplexität von Essigsäure in Chloroformlösung [1]). — In einer kurz vorher veröffentlichten Arbeit [2]) des Vfs. war festgestellt worden, daß das Verteilungsverhältnis der Essigsäure zwischen W. und Chlf. mit zunehmender Verdünnung beträchtlich zunimmt. Dies rührt nach Ansicht des Vfs. daher, daß die Doppelmoll. der Essigsäure allmählich in einfache Moll. zerspalten werden. Während bei der Verdünnung von 12 g Essigsäure pro Liter Chloroform die Anzahl der in Form von Doppelmoll. gelösten Essigsäure 5 mal so groß ist als die Zahl der einfachen Moll., ist bei der Verdünnung 0,1 g pro Liter Lösungsmittel dieses Verhältnis $^1/_5$. Bei den größten untersuchten Verdünnungen ist fast vollständige Aufspaltung der assoziierten Moll. eingetreten. *Be.*

H. M. Dawson und R. Gawler. Über die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung [3]). — Bei Versuchen über die Verteilung von Jod zwischen Kaliumjodidlsg. und Nitrobenzol hatte sich gezeigt, daß der Jodgehalt der wäss. Lsg. ein Maximum erreicht und nachher wieder abnimmt. Vff. untersuchen die Einw. wechselnder Mengen Nitrobenzol auf unveränderte Mengen KJ-Lsg. und Jod. Das Nitrobenzol extrahiert das KJ; der Grund dieser Erscheinung liegt jedenfalls in der Bildung von Polyjodiden, die leicht l. in Nitrobenzol sind. Um diese Polyjodide kennen zu lernen, wurden Löslichkeitsbestimmungen von KJ in Nitrobenzol angestellt, das verschiedene Jodmengen gelöst enthielt. Bis zur Konz. 0,3 g-Mol. Jod pro Liter kommt auf 1 Jodmol. 1 Mol. KJ. Mit zunehmender Jodkonz. wird dies Verhältnis zugunsten des Jods verschoben. Bei 2,7 g-Mol. Jod pro Liter kommt auf 2 Moll. Jod 1 Mol. KJ. Löslichkeitsbestimmungen von Jod in jodkaliumhaltigem Nitrobenzol ergeben die Existenz der Verb. KJ_9. Die untersuchten Nitrobenzollsgg. haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit; Gefrierpunktsbestimmungen ergeben eine beträchtliche Dissoziation des Trijodids, eine genaue Bestimmung des Dissoziationsgrades war noch nicht möglich. *Be.*

Harry Medforth Dawson. Die Lösungseigenschaften von Flüssigkeitsgemischen in Beziehung zu dem chemischen Charakter und den Lösungseigenschaften der Komponenten [4]). — Um die Abhängigkeit der Lösungseigenschaften der Flüssigkeitsgemische von denen der Komponenten festzustellen, wurden Verteilungsversuche zwischen nicht mischbaren Fll. angestellt. In den Kreis der Untersuchungen zog Vf. Verteilungen von Jod zwischen W. und Gemischen von CS_2-, Bzl.-, Toluol-, Chlf.-, CCl_4-Lsgg. untereinander. Um der Schwerlöslichkeit von Jod in W. zu begegnen, wurde KJ-haltiges W. angewandt und die Jodkonz. aus der Konstanten des Gleichgewichts $KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$ berechnet. Die angewandten Lsgg. waren durchweg verdünnt. Die gefundenen

[1]) Chem. Soc. J. 81, 521—524. — [2]) Dawson und Grant, daselbst, S. 512. — [3]) Daselbst, S. 524—535. — [4]) Daselbst, S. 1086—1097.

Verteilungskoëffizienten sind meist kleiner als die nach der Mischungsregel berechneten. Größer waren sie bei Mischungen von Bzl. und CS_2, Toluol und CS_2. Bei Bzl.-Toluolgemischen war der gefundene gleich dem berechneten Werte. Die Größe der Abweichungen hängt davon ab, ob ein Lösungsmittel mit hohem oder niedrigem Lösungsvermögen im Überschuß ist. Haben beide Komponenten gleiches Lösungsvermögen, so tritt die maximale Abweichung bei dem Gemisch auf, das beide Komponenten zu gleichen Teilen enthält. *Be.*

E. H. Riesenfeld. Über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol[1]). — Die annähernde Konstanz des Verteilungskoëffizienten von KJ zwischen W. und Phenol weist darauf hin, daß KJ, wie im W., auch im Phenol stark dissoziiert ist. Dies wird durch Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigt, welche eine geringe Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Konz. ergeben. Diffusionsgeschwindigkeits- und Leitfähigkeitsmessung von KJ in Phenol und W. führten zu annähernd demselben Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten (etwa 1 : 5) in beiden Lösungsmitteln. Während diese Angaben für mit W. gesättigtes Phenol gelten, ergeben Leitfähigkeitsmessungen an reinem Phenol starke Änderung des Äquivalentleitvermögens mit der Konz., wie bei schwachen Elektrolyten. Dem entspricht normales Mol.-Gew. von KJ in reinem Phenol nach kryosk. Versuchen. Bei Wasserzusatz zu KJ-Lsgg. in reinem Phenol nimmt der Widerstand etwa der zugefügten Wassermenge proportional ab, entsprechend der starken Zunahme der Dissoziation des KJ. *Ba.*

Clarence J. Speyers. Molekulargewicht einiger Kohlenstoffverbindungen in konzentrierten Lösungen mit Kohlenstoffverbindungen als Lösungsmittel[2]). — Mit der nach Ostwalds Vorschlag von Walker angewandten dynamischen Methode zur Bestimmung von Dampfdrucken[3]), die etwas modifiziert wird, stellt Vf. Versuche über das Mol.-Gew. konz. Lsgg. an. Er untersucht Harnstoff, Resorcin in W., Harnstoff, Acetanilid, Naphtalin in Methylalkohol, Benzamid, Resorcin, Acetanilid, Naphtalin, Harnstoff in Äthylalkohol, Naphtalin in Propylalkohol, Naphtalin in Toluol. Die Lsgg. sind sehr konz., z. B. 50 bis 60 Proz. Harnstoff in W., 31 Proz. Acetamid in A. — Die verschiedenen Formeln zur Berechnung des Mol.-Gew. aus der Dampfdruckverminderung werden diskutiert, annähernd richtige Werte gibt die Formel $\frac{n}{N+n} = \frac{p-p'}{p}$. Nach des Vfs. Ansicht sind aus der Formel $\frac{n}{N} = ln\,\frac{p}{p'}$ [3]) richtige Mol.-Geww. nicht zu erwarten, weil ein Körper in flüssiger und in Gasform verschiedenes Mol.-Gew. hat. In den Fällen, wo diese Formel richtige Werte gibt, ist anzunehmen, daß gasförmige Teilchen des Körpers sich zwischen den flüssigen Teilen befinden. Vf. leitet dann aus der ersten oben zitierten Formel eine Gleichung zur Berechnung des Mol.-Gew. oder der Verdampfungswärme ab:

$$ln\left(\frac{n}{N}+1\right) = \frac{Q}{R}\,\frac{T_1 - T_2}{T_1\,T_2},$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 346—352. — [2]) Sill. Amer. J. [4] **13**, 213—223. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **25**, 347; JB. f. 1898, S. 51.

die seiner Ansicht nach die Verhältnisse gut darstellt und von der Theorie der Osmose, die er ebenso wie die van 't Hoffschen Formeln bekämpft, unabhängig ist. *Be.*

Harry C. Jones. Die Molekulargewichte gewisser Salze in Aceton[1]. — Lsgg. von NH_4CNS, $HgCl_2$, NaJ, $LiCl$, CdJ_2 haben in Aceton normale Mol.-Geww., leiten jedoch den elektrischen Strom. Um diesen Widerspruch gegen die Dissoziationstheorie aufzuklären, untersucht Vf. die Lösungen einiger der oben angeführten Salze in Aceton nach der Beckmannschen Siedemethode, die er etwas modifiziert hat. CdJ_2: gefundenes Mol.-Gew. 448,6 bis 510,7, theoretisches Mol.-Gew. 366; NH_4CNS: gefundenes Mol.-Gew. 88,1 bis 101,6, theoretisches Mol.-Gew. 76,2. In beiden Fällen tritt Polymerisation und darauffolgende Dissoziation auf. Bei $HgCl_2$ entsprechen die gefundenen Werte ungefähr den theoretischen. Auch ist hier die Leitfähigkeit gering. NaJ gibt Mol.-Geww., die niedriger sind als die theoretischen. Die nur bei großen Verdünnungen gemessene Leitfähigkeit dieser Lsg. zeigt starke Zunahme mit der Verdünnung. Auch hier glaubt Vf., daß Polymerisation und Dissoziation vorliegen. Die untersuchten Konzz. schwanken zwischen 0,088 und 0,408 n. Die Versuche sollen auf stärker konz. Lsgg. ausgedehnt werden. *Be.*

W. R. Innes. Der Einfluß der Temperatur auf die Assoziation in Benzollösung und den Wert der molekularen Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen[2]. — Die mol. Siedepunktserhöhung für Bzl. wurde theoretisch und experimentell bestimmt. Zur theoretischen Berechnung wurde die van 't Hoffsche Formel $100 . \tau = RT^2/L$ und die Formel $100\,\tau = Mp\,\frac{dp}{dt}$ benutzt, wo M das Mol.-Gew. des Bzls., p den mittleren Dampfdruck bedeutet. Zur experimentellen Bestimmung wurden Phenanthren, Benzophenon und Benzil verwandt und die mol. Siedepunktserhöhung bei verschiedenen Drucken gemessen. Die untersuchten Konzz. überstiegen nicht 0,06 g-Mol. auf 100 g Bzl. Die experimentellen Werte stimmen ziemlich gut mit den berechneten überein. Die nachstehende Tabelle gibt die Werte der Siedepunktserhöhung bei verschiedenen Temperaturen. I ist die nach van 't Hoff berechnete, II der mit Phenanthren gefundene Wert:

Temperatur	54°	58°	63°	73°	80°	93°
I	21,6	22,2	23,0	25,0	26,5	29,5
II	21,0	—	22,4	23,55	25,25	27,3

Mit Hilfe der Siedemethode wurde dann die Dissoziation assoziierter Verbb. (Benzoësäure, o-Brombenzoësäure, β-Benzilmonoxim, Dimethyltartrat) bestimmt. Bei allen Verbb. zeigte sich zwischen 54 und 80° Zunahme der Dissoziation, bei höherer Temperatur ging bei einigen die Dissoziation zurück. Nach der Formel

$$log_e \frac{x_2^2}{(1-x_2)\,V_2} - log_e \frac{x_1^2}{(1-x_1)\,V_1} = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

[1]) Amer. Chem. J. 27, 16—22. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 682—706.

(x_1 und x_2 bezeichnen die Dissoziationsgrade bei den Temperaturen T_1 und T_2, V_1 und V_2 bezeichnen das von dem g-Mol. eingenommene Vol., wenn Doppelmoll. angenommen sind, bei den Temperaturen T_1 und T_2) wird die Dissoziationswärme berechnet. In der folgenden Tabelle bedeutet Q die Dissoziationswärme in g-cal., V das Vol. Bzl., in dem 1 g-Mol. Substanz, in Doppelmoll. berechnet, enthalten ist.

	T_1	T_2	V	Q
β-Benzilmonoxim	278	331	13,0	14600
β-Benzilmonoxim	331	353	14,0	19900
o-Brombenzoësäure	331	353	8,18	7500
o-Brombenzoësäure	331	353	12,3	5300
Benzoësäure	336	353	8,18	22800

Be.

W. A. Plotnikow. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Bromäthyl [1]). — Während es sonst als Regel gilt, daß Lsgg. in Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten die Elektrizität nicht leiten, zeigen die Versuche des Vfs., daß Lsgg. von $AlBr_3$ und der komplexen Verb. $AlBr_3 . Br_2 . C_2H_5Br . CS_2$ in Bromäthyl den Strom leiten, wenn auch viel schwächer als die wäss. Lsgg. von Salzen. Mit der Erhöhung der Konz. steigt die Leitfähigkeit. Die mol. Leitfähigkeit der n-$AlBr_3$-Lsgg. ist fast 3mal so groß als die Leitfähigkeit der $^1/_{10}$ n-Lsg. Die Leitfähigkeit der komplexen Verb. $AlBr_3 . Br_2 . C_2H_5Br . CS_2$ ist in $^1/_{10}$ n-Lsg. fast 70mal so groß als die des reinen $AlBr_3$. Lsgg. von Trichloressig- und Pikrinsäure in Bromäthyl leiten den Strom nicht, ebensowenig Lsgg. von KJ und den basischen Salzen der Trichloressigsäure, wohl aber, wenn auch schwach, Lsgg. von $FeCl_3$ und trichloressigsaurem *Ba*. Bei der Elektrolyse von $AlBr_3$-Lsgg. setzt sich an der Kathode metallisches *Al* ab, während bei den Versuchen mit der komplexen Verb. sich keine Prodd. der Elektrolyse haben nachweisen lassen. *Lu.*

Theodor Paul. Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie. Vortrag, gehalten auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg [2]). — Besprechung der Bedeutung der Lösungstheorie und Dissoziationslehre für Salzgehaltsbestimmung in Milch und Blut, für Alkalescenzbestimmung des Blutes, für die Säuregehaltsermittelung des Magensaftes. Die Löslichkeitsabnahme wl. Salze (Natriumbiurat) im Körper und andere physiologische Erscheinungen, sowie die Desinfektion werden vom Standpunkte der physikalischen Chemie aus erörtert. *Be.*

G. Galeotti. Über die Permeabilität tierischer Membranen [3]). — Zur Prüfung der Durchlässigkeit wurden die Membranen zwischen zwei Elektroden in eine Lsg. gebracht und die Widerstandsveränderung geprüft. Geringen, mit der Zeit nicht veränderlichen Widerstand boten inerte Membranen (Condon). Lebende Membranen, die nur aus Binde-

[1]) J. russ. phys-chem. Ges. 34, 466—472. — [2]) Tübingen, Verl. von Franz Pietzger; Ref. Chem. Centr. 73, I, 242. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 481—497.

gewebe bestehen, Pericardium des Hundes und Mesenterium des Kaninchens sind sehr durchlässig und werden durch den Tod nur wenig verändert. Beide Arten wirken nicht auswählend auf die durchzulassende Substanz. Anders verhalten sich Membranen aus differenzierten Epithelzellen (Harnblase der Schildkröte, Coecum des Kaninchens, Darm der Holothurie). Sie lassen Ionen mehr oder weniger schwer durch und verlieren diese spezifische Eigenschaft mit dem Tode. Vf. nimmt deshalb an, daß diese Fähigkeit nicht in der Struktur, sondern in den Protoplasten begründet ist. $Na^{\cdot}$ und Cl' werden leicht durchgelassen, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, sowie SO_4'' und C_2O_4'' durchdringen die Membranen viel schwerer. *Be.*

G. Galeotti. Über die elektrische Leitfähigkeit tierischer Gewebe [1]). — Vf. bestimmte die Leitfähigkeit lebender und abgestorbener tierischer Gewebe, die sich unter verschiedenen physikalischen Bedingungen und in verschiedenen Funktionszuständen befanden. Die Leitfähigkeit wird bestimmt durch mehrere Faktoren: Zahl der Ionen im Gewebe, Reibung derselben in den kolloidalen Bestandteilen der Gewebe, Zahl, Stellung und Permeabilität der darin befindlichen Diaphragmen (Zellwände, intercelluläre Substanzen, bindegewebeartige Membranen usw.). Diese Faktoren sind nicht einzeln zu bestimmen und erlauben auch nicht, konstante Werte bei den Leitfähigkeitsmessungen zu erhalten. Immerhin geben die Messungen ein Bild von der Größenordnung der Leitfähigkeit innerhalb mehr oder weniger enger Grenzen. Bei *Leber* und *Niere* sind diese Grenzen besonders weit, weil auch der Funktionszustand des Organs, sowie die Menge der in den Drüsenkanälen vorhandenen Sekretionsprodd. eine Rolle spielt. Exstirpiert man die Gewebe und läßt sie von selbst absterben, so gewahrt man ein Abnehmen der Leitfähigkeit bis zu einem Minimum und darauf folgendes Zunehmen. Die Abnahme rührt wahrscheinlich von der Bindung der im lebenden Protoplasma vorhandenen freien Ionen durch proteïsche Gewebebestandteile her, die Zunahme von Spaltungsprozessen in den Protoplasmamoll. Tötet man das Gewebe durch Wärme oder Kälte schnell, so tritt ebenfalls eine Leitfähigkeitsabnahme ein. — Während der Gerinnung des *Blutes* durch Enzyme nimmt seine Leitfähigkeit ab. Die durch Wärme erzeugte Koagulation des Blutes hat keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeits-Temperaturkurve zeigt keine Unstetigkeit an der Stelle, wo das Blutserum gerinnt. Gestorbene Gewebe geben stetige Leitfähigkeits-Temperaturkurven, lebende zeigen Unstetigkeiten der Kurve bei den Temperaturen, wo die Zellen absterben und wo die Proteïde zu gerinnen anfangen. Nach der Gerinnung steigen die Kurven sehr rasch und werden denjenigen für tote Gewebe gleich. Diese Zunahme nach dem Tode ist wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die sich während des Todes bildenden Verbb. zwischen Elektrolyten und Proteïden sich wieder lösen, und daß die mehr oder weniger durchlässigen Diaphragmen zerstört werden. *H. D.*

Calugareanu und Victor Henri. Die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen, bestimmt aus der elektrischen Leitfähig-

[1]) Zeitschr. Biol. 43, 289—340; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1219—1220.

keit[1]). — Vff. haben durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt, ob und inwieweit aus den roten Blutkörperchen Salze austreten, wenn man sie mit Rohrzuckerlsgg. von gleichem oder größerem osmotischen Druck behandelt. Defibriniertes Hundeblut wurde zentrifugiert, und das Sediment wurde zum Teil mit der zu untersuchenden Rohrzuckerlsg. gemischt und wieder zentrifugiert. Das neue Sediment wurde nun mit destilliertem W. aufgelöst und die Leitfähigkeit gemessen, wodurch ein Maß für die nach der Waschung mit Rohrzuckerlsg. in den Blutkörperchen verbliebenen Salze gewonnen wurde. Das wurde mehrmals wiederholt. Es ergab sich, daß der Salzgehalt der Blutkörperchen durch Waschung mit iso- oder hypertonischen Lsgg., die den Farbstoff der Körperchen nicht zerstören, mit der Zahl der Waschungen abnimmt. *H. D.*

M. Carrara. Untersuchungen über den osmotischen Druck und die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Blutes bei der gerichtsärztlichen Diagnose des Ertrinkungstodes und bei der Fäulnis[2]). — Mit Hilfe von kryosk. Untersuchungen des Blutes läßt sich feststellen, ob die ins Blut eingedrungene Ertrinkungsflüssigkeit größere oder geringere Salzkonz. als das Blut hat, ob es sich also um Süßwasser oder um Meerwasser handelt. Die ins Blut eindringende Ertrinkungsflüssigkeit gelangt durch den Lungenkreislauf hinein, so daß das Blut der linken Herzhälfte stärker verdünnt wird als das der rechten. Hieraus läßt sich erkennen, ob seit dem Ertrinken schon längere Zeit verstrichen ist. Leitfähigkeitsmessungen haben bisher zu keinem Ergebnis geführt, wohl weil die Prozesse der Fäulnis komplizierte Veränderungen hervorrufen. *Be.*

Rudolf Rosemann. Über den Gefrierpunkt tierischer Gewebe[3]). — Während die Methode der Gefrierpunktsbestimmung mit Erfolg auf einige tierische Fll. (Blut, Lymphe, Harn usw.) angewandt worden ist, liegen über die Gefrierpunkte der Gewebe, die der Sitz der Lebensfunktionen sind, keine Beobachtungen vor. Durch die Gefrierpunkte könnten vielleicht nähere Kenntnisse der Konz. der Säfte und die osmotischen Drucke gewonnen werden. Vf. zerhackt die ganzen Organe und beschickt damit den Beckmannschen App. Während der Gefrierpunkt des Kaninchenblutes — 0,56 bis — 0,67° war, zeigten die Gewebeorgane höhere Gefrierpunkte (Leber — 0,66 bis — 0,77°, Gehirn — 0,69 bis — 0,73°, Muskeln — 0,82 bis — 0,89°; Blut vom Frosch — 0,36°, Muskeln vom Frosch — 0,60°). Um festzustellen, ob die Salzaufnahme und Wasserabgabe in allen Organen gleichmäßig erfolgt, ließ man einem Kaninchen nach Exstirpation der Nieren 50 bis 70 ccm 5%ige NaCl-Lsg. in die Jugularis einströmen und entnahm während der Injektion Blut aus der Carotis. Nachdem das Tier völlig verblutet war, wurden die Gefrierpunkte des Blutes und der Organe bestimmt. Die Gewebe zeigten große Erniedrigung, die Muskeln am meisten, das Gehirn am wenigsten. Der Gefrierpunkt des Gehirns war nur wenig höher als der des Blutes. Vf. hofft, Veränderungen der normalen Verhältnisse unter pathologischen Bedingungen durch seine Methode feststellen zu können. Die

---

[1]) Compt. rend. **134**, 483—485. — [2]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **24**, Nr. 2; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1435. — [3]) Verh. d. Ges deutsch. Naturf. u. Ärzte 1901, II, S. 522—527; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1004.

Eiweißkörper erniedrigen infolge ihres hohen Mol.-Gew. den Gefrierpunkt nur wenig. Durch Entfernung des Eiweißes aus dem Blutserum wurde der Gefrierpunkt nur um 0,01° herabgesetzt. *Be.*

André Poëy. Elektrolyse von Metallsalzen, die sich in Geweben befinden [1]). — Vf. bespricht die bisherigen Versuche über dies Thema und die Anwendung der elektrochemischen Theorien auf den Vorgang. Er stellt eine negative Elektrode in einiger Entfernung von den Füßen des Badenden auf und läßt die Person den positiven Pol in die Hand nehmen. Dadurch sollen metallische Teile, z. B. Hg, aus dem Körper extrahiert werden, vorausgesetzt, daß der Badende nicht vorher an Altersschwäche stirbt! *H. D.*

Jacques Loeb. Über den Einfluß der Wertigkeit und möglicherweise der elektrischen Ladung von Ionen auf ihre antitoxische Wirkung [2]). — Auf verschiedene lebende Organismen [überlebendes Froschherz, Medusen, Eier von Fundulus (kleiner mariner Knochenfisch), junge Funduli selbst] wirkt reine NaCl-Lsg. giftig. Diese Erscheinung und außerdem die Tatsache, daß diese Giftwirkung durch Zusatz geringer Mengen von Cu-Salz aufgehoben wird, hat Vf. in mehreren Arbeiten bewiesen [3]). Neuere Versuche zeigen, daß befruchtete Funduluseier sich in reiner $^5/_8$ n-NaCl- oder $NaNO_3$-Lsg. nicht entwickeln, während sie sonst vom osmotischen Druck unabhängig sind, da sie in destilliertem W. sowohl wie in mit NaCl versetztem Seewasser leicht zur Entwickelung kommen. Setzt man der reinen Kochsalzlsg. Spuren von Salzen mit zweiwertigem Kation zu (Ca, Mg, Ba, Fe, Co, Zn, Pb), so entwickeln sich die Eier wieder, Größere Mengen Zn- und Pb-Salz haben dagegen starke Giftwirkung. Hg-, Cu-Salze wirken nicht antitoxisch gegen NaCl. Auch dreiwertige Ionen (Cr, Al, nicht aber dreiwertiges Fe) wirken dem NaCl entgegen, zweiwertige Anionen jedoch haben keine antitoxische Wirkung. Anstatt des NaCl wurden auch Lsgg. von LiCl, KCl, NH_4Cl untersucht. Diese wirken weniger giftig als NaCl, sie werden auch durch zweiwertige Kationen entgiftet. Bei befruchteten Seeigeleiern bleibt in $^5/_8$ n-NaCl-Lsg. die Furchung aus. Beim Zusatz von $Ca^{\cdot\cdot}$ oder $K^{\cdot}$ tritt wohl Furchung, aber keine Weiterentw. zum Embryo ein. $Ca^{\cdot\cdot}$ und $K^{\cdot}$ zusammen bewirken Ausbildung lebensfähiger Larven. *Be.*

Jacques Loeb. Ist die Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? [4]). — Frühere Versuche [5]) haben den Vf. zu der Ansicht geführt, daß die erregende bzw. hemmende *physiologische Wirkung der Ionen* eine Funktion ihrer elektrischen Ladung sein könne. In gewissen Salzlösungen, NaCl, LiCl, RbCl, $CaCl_2$, treten an Froschmuskeln automatische fibrilläre Zuckungen auf. Diese werden durch Zusatz anderer Ionen gehemmt, meist zweiwertiger, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, aber auch durch das einwertige $K^{\cdot}$. Außerdem gibt es auch zweiwertige erregende Ionen, wie $Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$. Die Erregung scheint mit der Fällung von $Ca^{\cdot\cdot}$ zusammenzuhängen, denn die Anionen, die schwer l. Ca-Salze bilden, F', Oxalat-, Phosphation, wirken besonders erregend,

---

[1]) Compt. rend. **135**, 874. — [2]) Pflügers Archiv **88**, 68—78; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 59. — [3]) Amer. J. of Physiology **3**, 327; **5**, 210. — [4]) Pflügers Archiv **91**, 248—264; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 622. — [5]) Vgl. das vorangehende Referat.

aber auch z. B. Citrat- und Formiation. Ähnlich wirken die Salze auf das Pulsieren isolierter Schwimmglocken von *Hydromedusen*. Versuche über die Wirkung der Ionen auf die sensiblen *Hautnerven* machen es wahrscheinlich, daß Wasseraustritt aus der Haut beruhigend, Wassereintritt erregend auf die Nervenenden wirkt. Auch hier ist die erregende Wirkung keine Funktion der Ionenladung, sondern eine spez. Eigenschaft der Ionen, denn sowohl Kationen wie Anionen können erregend wirken; auch $H^{\cdot}$ und OH' tun das. *H. D.*

Manfred Bial. Über die antiseptische Funktion des H-Ions verdünnter Säuren [1]). — Vf. untersucht die Wirkung von Säuren auf die Alkoholgärung. Die Hemmung der Gärung entspricht dem Dissoziationsgrade der Säuren. Untersucht wurden: HCl, HNO_3, H_2SO_4, Phosphorsäure, Essigsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure. Zusatz von Natriumacetat vermindert der Theorie entsprechend die Wirkung der Essigsäure. $NaCl$ vermindert bis zur Konz. 0,3 n den Einfluß der Salzsäure, bei größeren Konzz. wird die hemmende Wirkung dagegen wieder verstärkt, wahrscheinlich infolge der vermehrten invertierenden Kraft und einer katalytischen Wirkung der Chlorionen. — Nach Sjöqvist wird Salzsäure schwächer durch Verb. mit Pepton. Das stimmt überein mit der Wirkung von $NaCl$ auf Peptonsalzsäure. *Be.*

Stöchiometrie fester Körper. Feste Lösungen und Mischungen.

James Dewar. Kubische Ausdehnungskoëffizienten von Eis, hydratisierten Salzen, fester Kohlensäure und anderen Substanzen bei niederen Temperaturen [2]). — An Stelle des kostspieligeren Sauerstoffs, welcher früher für D.-Bestst. empfohlen war, wird mit gutem Erfolg flüssige Luft als Eintauchfl. verwendet. Die D. der flüssigen Luft wird jedesmal dadurch bestimmt, daß eine polierte Silberkugel, welche vorher im flüssigen Sauerstoff gewogen war, in einer Probe der flüssigen Luft gewogen wurde. Die D. des flüssigen Sauerstoffs wurde zu 1,137 genommen. Die Temperaturen der schwersten und leichtesten Flüssigkeitsproben wurden mit dem H-Thermometer bestimmt und die zwischenliegenden graphisch interpoliert. Die salzartigen Stoffe wurden in Form von Blöcken untersucht. Die Herstellung dieser Blöcke geschah durch Pulvern, darauf Anfeuchten mit W. und starkes Komprimieren unter der hydraulischen Presse. Die Ggw. des W. bzw. der gesättigten Lsg. war wesentlich; entsprechend empfiehlt es sich, bei der Kompression fester CO_2 mit Ä. anzufeuchten. Zur Berechnung des mittleren Ausdehnungskoëffizienten zwischen — 186° und 17° wurde die Formel benutzt: $\alpha = \frac{d_T - d_{T'}}{(T' - T)\frac{d_T + d_{T'}}{2}}$. Beim Eis zeigte sich der mittlere

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 513—534; Arch. f. Anat. u. Physiol. (His-Engelmann), physiol. Abt., 1902, S. 301—302. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 237—246.

Ausdehnungskoëffizient zwischen 0° und — 188° halb so groß wie der zwischen 0° und — 20°. Das Ergebnis der zahlreichen Bestimmungen wird in einer Tabelle gegeben und dann diskutiert. *Ba.*

Valentine Ssobolewa. Über die Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus Messungen an der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes[1]). — Während ein reiner Stoff im Smp. eine verhältnismäßig starke Volumänderung erfährt, die der Dichtedifferenz von Schmelze und festem Körper entspricht, verteilt sich bei einem verunreinigten Stoffe die durch das Schmelzen bewirkte Volumänderung über ein Temperaturintervall. Für diesen Fall ergibt sich die Beziehung $T_0 = \frac{\Delta V_1 . T_1 - \Delta V_2 . T_2}{\Delta V_1 - \Delta V_2}$, wo T_0 der Smp. des reinen Stoffes, T_1 und T_2 zwei Temperaturen in dem Intervall, in dem der unreine Stoff schm., ΔV_1 und ΔV_2 die bei diesen Temperaturen eingetretenen Volumänderungen sind. Indem Verfasserin in einem besonders gebauten Dilatometer die beim allmählichen Schmelzen des unreinen Stoffes eintretenden Volumänderungen und die dazu gehörigen Temperaturen bestimmt, gelingt es ihr, aus dem Verhalten des unreinen Stoffes den Smp. des reinen Stoffes abzuleiten. *Ba.*

Frank Austin Lidbury. Über das Schmelzen dissoziierender Verbindungen[2]). — Roozeboom hat für den Fall, daß sich eine feste Verb. *AB* beim Schmelzen in die Komponenten dissoziiert, die Abhängigkeit des Smp. von der Zus. der flüssigen Phase theoretisch erörtert. Er fand, daß der Smp. bei gleicher Zus. von Fl. und Bodenkörper am höchsten liegen muß, daß er bei Zusatz jeder Komponente sinkt, so daß bei einer Temperatur zwei Lsgg. mit dem festen Körper im Gleichgewicht sein können. Während Roozeboom eine stetige, rückläufige Kurve annahm, hielt Le Chatelier den höchsten Punkt für den Schnittpunkt zweier Kurven. Vf. stellt Versuche an, welche der Auffassung Roozebooms recht geben. Die Smpp. von $CaCl_2 . 6 H_2O$ und $C_6H_5NH_2 . C_6H_5OH$ bei wechselnder Zus. der flüssigen Phase werden in einem dem Beckmannschen ähnlichen App. bestimmt. Die Temperaturkonzentrationskurven verlaufen durch den Smp. parallel der Konzentrationsachse. Es wurden die Kristallisationsgeschwindigkeiten von $CaCl_2 . 6 H_2O$ aus Lsgg. von $CaCl_2 + 5,8$ bis $6,5 H_2O$, von $C_6H_5NH_2 . C_6H_5OH$ aus Mischungen von Anilin und Phenol, von H_2SO_4 aus Lsgg. von SO_3 und H_2O in H_2SO_4 gemessen. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten der ersten beiden, stark dissoziierten Verbb. ändern sich stetig mit der Konz., die von H_2SO_4 hat bei reiner Säure ein scharfes Maximum, welches durch Zusatz der Komponenten stark erniedrigt wird. *Ba.*

Giuseppe Bruni. Über den Unterschied zwischen Polymorphie und chemischer Isomerie[3]). — Es wird die folgende hypothesenfreie und strenge Definition der Polymorphie zum Unterschied von der Isomerie aufgestellt: Von zwei polymorphen Körpern ist nur einer neben seiner Schmelze stabil, der andere metastabil; von zwei isomeren Stoffen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 75—80; J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 714—720. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 453—467. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **11**, I, 386—389.

hat jeder seinen stabilen Smp. Der Zusatz eines Stoffes muß den Gefrierpunkt der Schmelze eines Isomeren wie ein fremder Stoff erniedrigen, während der Zusatz eines Stoffes zu der Schmelze eines polymorphen entweder keinen Einfluß auf die Temperatur hat oder Kristallisation hervorruft. *Ba.*

Wilder D. Bancroft. Synthetische Analyse fester Phasen[1]. — Um die durch anhaftende Mutterlauge verursachte Fehlerquelle zu vermeiden, wird empfohlen, die Zus. der festen Phase, welche sich aus einer Lsg. abscheidet und etwa aus zwei Komponenten besteht, durch Hinzufügung einer dritten Komponente und Bestimmung derselben vor und nach der Abscheidung der festen Phase zu ermitteln. Zu demselben Zweck kann man auch das Gleichgewicht zwischen Lsg. und fester Phase bei der gewünschten Temperatur sich einstellen lassen, die Lsg. analysieren und dann die beiden Komponenten in wechselndem Verhältnis zusetzen, bis das Verhältnis einen Wert besitzt, bei dem die Zus. der Lsg. nach Herstellung des Gleichgewichts keine Änderung zeigt; die feste Phase muß dann die beiden Komponenten in dem Verhältnis enthalten, in welchem sie zugesetzt wurden. *Ba.*

J. W. Hinchley. Über die Trennung fester Körper von verschiedenem spezifischen Gewicht[2]. — Für ein durch eine Wassersäule fallendes Teilchen gilt die Bewegungsgleichung $Kd(G-1)g - Lv^n = Kd\frac{dv}{dt}$, wo d der Durchmesser, G das spez. Gew., g die Beschleunigung, v die Fallgeschwindigkeit, n eine Zahl, die bei geringer Geschwindigkeit 1 ist, aber bei einer kritischen, in den Separatoren gewöhnlich überschrittenen Geschwindigkeit 1,6 bis 1,8 beträgt, K und L Konstanten sind. Es wird ein bestimmter Separator empfohlen und beschrieben. *Ba.*

Edgar v. Pickardt. Die molekulare Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen[3]. — Vf. bedient sich zur Messung der K.-G. (Kristallisationsgeschwindigkeit) dünnwandiger Glasröhren von 0,8 bis 1 mm äußerem Durchmesser. Diese wurden mit der Schmelze beschickt und in ein Bad von konstanter Temperatur getan; das lineare Fortschreiten der Grenze fest-flüssig zwischen bestimmten Marken wurde durch eine besonders konstruierte Registrieruhr beobachtet. Als Schmelze dient hauptsächlich Benzophenon, in einigen Versuchen auch Benzoësäureanhydrid. Der untersuchte Stoff zeigt sich nicht völlig rein, und es muß daher die K.-G. des reinen Stoffes gefunden werden. Dies ist experimentell nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar; es gelingt aber durch ein besonderes rechnerisches Interpolationsverfahren. Aus zahlreichen Versuchen über die Beeinflussung der K.-G. durch Fremdstoffe ergibt sich, daß die Verminderung der K.-G. eine kolligative Eigenschaft ist, d. h., daß äquimoll. Mengen verschiedener Fremdstoffe die gleiche Verminderung bewirken. Dieser Fall einer kolligativen Eigenschaft unterscheidet sich aber von ähnlichen dadurch, daß die Verminderung abhängig ist von der Menge schon vorhandenen Zusatzes; die Verminderung ist

[1] J. physic. Chemistry **6**, 178—184. — [2] Chem. Soc. Ind. J. **21**, 10—12; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 449. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **42**, 17—49.

nämlich nicht, wie sonst, der Konz., sondern der Quadratwurzel aus der Konz. proportional. Es kann deshalb die Messung der Verminderung der K.-G. dazu dienen, festzustellen, ob ein Stoff rein ist oder wie groß die Konz. der Verunreinigung ist. Außerdem kann die Verminderung der K.-G. zur Messung des Mol.-Gew. dienen. *Ba.*

Karl Schaum und Friedrich Schönbeck. Unterkühlung und Kristallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe[1]). — Als allgemeine Regeln zur Erzielung starker Unterkühlungen empfehlen Vff. geringe Substanzmengen, geringe Berührungsfläche mit dem Gefäß, möglichste Ruhe und langsame Abkühlung. Unterkühlungsversuche mit geschmolzenem Benzophenon ergeben einen begünstigenden Einfluß längeren und höheren Erhitzens. Dieser Einfluß beruht 1. auf der Vernichtung eines Teiles der „kritischen Stellen“ der Gefäßwand, von denen vornehmlich die Kristallisation ausgeht, 2. auf einer Änderung der Eigenschaften des Körpers selbst. Worin diese Änderung der Eigenschaften besteht, bleibt offen. Die „kritischen Stellen“ lösen die Kristallisation der beiden verschiedenen Modifikationen des festen Benzophenons verschieden leicht aus. Das instabile feste Benzophenon, das aus einem durch längeres Erhitzen stark unterkühlbar gemachten Schmelzfluß entsteht, zeigt eine auffallend geringe Neigung, in die stabile feste Form überzugehen. *Ba.*

G. Tammann. Über die Ausflußgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe[2]). — Poynting und Ostwald hatten die Hypothese aufgestellt, daß für kristallisierte Stoffe außer der bekannten Schmelzkurve, welche die Temperaturen und Drucke gibt, wenn in flüssiger und fester Phase gleicher Druck herrscht, noch eine zweite Schmelzkurve in dem Fall existiert, daß die Schmelze frei abfließen kann. Dies sollte für die Plastizität fester Körper, die beim Austritt aus Öffnungen bei Anwendung hoher Drucke beobachtet wird, von Bedeutung sein. In bezug auf die theoretische Ableitung dieser zweiten Schmelzkurve weist Vf. nach, daß sie fehlerhaft ist. Experimentell wird speziell beim Eise nachgewiesen, daß auch, wenn es so gepreßt wird, daß das ev. gebildete Wasser abfließen kann, nicht früher Verflüssigung eintritt, als der Druck den Schmelzdruck des Eises übertrifft. Die Plastizität, die reciproke innere Reibung, wächst beim Eise und gelben Phosphor sehr schnell mit der deformierenden Kraft und ebenso mit steigender Temperatur, während die Plastizität des kristallisierten Naphtalins und Piperins, sowie des amorphen Piperins bei gewissen Temperaturen ein deutliches Maximum in ihrer Abhängigkeit von der deformierenden Kraft aufweist. *Ba.*

W. Spring. Über die Bedingungen, unter denen gewisse Körper eine schiefrige Struktur annehmen[3]). — Geologische Arbeit. Die Entstehung der schiefrigen Struktur läßt sich auf einen Fehler in der Homogenität der Masse und in der Gleichmäßigkeit des Druckes zurückführen. *Ba.*

Georges Charpy und Louis Grenet. Über die Ausdehnung des Stahles bei hohen Temperaturen[4]). — Die Ausdehnungskoëffizienten

---

[1]) Ann. Phys. [4] 8, 652—662. — [2]) Daselbst [4] 7, 198—224. — [3]) Arch. ph. nat. [4] 13, 329—341. — [4]) Compt. rend. 134, 540—542.

werden nach der dilatometrischen Methode von Le Chatelier und Coupeau bestimmt. Bei C-haltigem Stahl findet man trotz erheblichen Anstiegs mit der Temperatur gleiche Werte für verschiedenen C-Gehalt bis 650°. Über der Umwandlungstemperatur findet man ungefähr gleiche Koëffizienten bis 0,85 Proz. C. Beim Nickelstahl zeigen die Ausdehnungen bei niedrigeren Temperaturen merkwürdige Änderungen mit dem Nickelgehalt, aber die Koëffizienten steigen rasch mit der Temperatur und maskieren diese Änderungen, so daß Stahle, deren Ausdehnungen bei 100° im Verhältnis 1 : 10 abweichen, bei 500° und darüber sehr naheliegende Ausdehnungen zeigen. *Ba.*

Georges Charpy und Louis Grenet. Untersuchungen der Umwandlungen des Stahles nach der dilatometrischen Methode[1]). — Nach der dilatometrischen Methode beobachtet man in den Fe-C-Legierungen zwei Umwandlungen: eine plötzliche bei 700° unter Kontraktion und Wärmeabsorption; eine zweite allmähliche, die anscheinend einer Kontraktion für Stahl mit weniger als 0,85 Proz. C und einer Ausdehnung bei mehr als 0,85 Proz. entspricht. Auf pyrometrischem Wege wird noch eine dritte Umwandlung bei 750° gefunden, der aber keine Änderung des Volumens entspricht. Die Umwandlung bei 700° ist zu deuten als die Auflösung der eutektischen Mischungen (Perlit) von Fe (Ferrit) und Eisencarbid (Cementit). Die allmähliche Umwandlung über 700° entspricht der Auflösung des Ferrits im Überschuß in den hypoeutektischen Stahlen, des Cementits im Überschuß in den hypereutektischen Stahlen. *Ba.*

G. Tammann. Das Zustandsdiagramm des Phenols[2]). — Es gelingt, die dichtere der beiden Modifikationen, in denen Phenol kristallisiert, durch Druck aus der spez. leichteren zu erhalten. Die Rückverwandlung in die leichtere Form kann explosiv verlaufen. Die Schmelz- und Umwandlungskurven wurden in einem weiten Druck- und Temperaturgebiet aufgenommen. Bei gewöhnlicher Temperatur treten bei der Umwandlung falsche Gleichgewichte auf. Vf. stellt eine Hypothese auf, nach der die Erdbeben auf Umwandlungserscheinungen polymorpher Stoffe zurückgeführt werden. *Ba.*

G. Bruni und W. Meyerhoffer. Über die heterogenen Gleichgewichte von Mischkristallen isomorpher Salzhydrate[3]). — Vff. betrachten den Fall, daß zwei Salze A und B je zwei Hydrate der gleichen Zus. bilden, welche so beschaffen sind, daß das Hydrat $A + x\,H_2O$ mit dem Hydrat $B + x\,H_2O$ und entsprechend das Hydrat $A + y\,H_2O$ mit dem Hydrat $B + y\,H_2O$ eine ununterbrochene Reihe isomorpher Mischungen bildet. Die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen der wasserreicheren in die wasserärmeren Hydratgemische von der Zus. der Mischung wird theoretisch erörtert. Wenn eine wasserreichere durch Umwandlung in eine wasserärmere Mischung übergeht, dann besteht zwischen den Zuss. beider Mischungen die folgende Beziehung: Die wasserreichen Kristalle enthalten in höherem Verhältnis als die wasserarmen diejenige Komponente, deren Zusatz zu dem System eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur bewirkt. — Es läßt sich nach

[1]) Compt. rend. **134**, 598—601. — [2]) Ann. Phys. [4] **9**, 249—270. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **11**, I, 185—190.

der Lösungstheorie die Möglichkeit voraussehen, daß der Zusatz eines Salzes zu einem zweiten Salz, welches mit dem ersten isomorph ist, den Smp. erhöht. Ein solcher Fall wird bei Zusatz von Natriumsulfatdekahydrat zu dem gleichen Hydrat des Natriumseleniats aufgefunden. *Ba.*

G. Bruni und M. Padoa. Über die Bildung von Mischkristallen durch Sublimation [1]). — Es gelingt, durch Sublimation Mischkristalle zu erhalten. Um die Homogenität feststellen zu können, benutzen Vff. Gemische aus einer gefärbten und einer farblosen Komponente. Diese müssen die Farbe der einen Komponente blasser als diese selbst zeigen. Zum Versuche dienen Azobenzol und Stilben, gelbes Quecksilberjodid und farbloses Quecksilberbromid. In beiden konnte die Gewinnung isomorpher Gemische durch Sublimation nachgewiesen werden. *Ba.*

Giuseppe Bruni. Neue Untersuchungen über feste Lösungen [2]). — Es werden die Beziehungen der chemischen Konstitution untersucht, welche die Fähigkeit zur Bildung fester Lsgg. zweier Stoffe bedingen. I. H, OH. Während cyklische H-Verbb. mit den Hydroxylderivaten, deren OH am Ring sitzt, feste Lsgg. bilden, ist dies bei Verbb. mit offener Kette nicht allgemein der Fall. Bei Lsgg. von Hydrobenzoin in Dibenzil wird eine zu geringe Gefrierpunktserniedrigung erhalten, was durch das hohe Mol.-Gew. bedingt zu sein scheint. Bei anorganischen und organischen Verbb. wird gezeigt, daß bei Ersatz von Ammoniak durch Hydroxylamin Verbb. gebildet werden, die Mischkristalle bilden. II. H, OH, NH_2. Ersatz eines Ringwasserstoffatoms durch NH_2 liefert einen mit der Ausgangssubstanz isomorphen Stoff; dasselbe tritt beim Ersatz von OH durch NH_2 wesentlich bei hochmolekularen Stoffen ein. III. CH≡, N≡. Die CH≡Gruppe ist in Verb. mit einem N-Atom immer isomorphogen in den cyklischen Verbb., oft auch bei offener Kette. Der N-Phenyläther des Benzaldoxims, $C_6H_5-\underset{\llcorner -O- \lrcorner}{CH-N}.C_6H_5$, ist isomorph mit dem Azoxybenzol. IV. $-CH_2-CH_2-$, $-CH{=}CH-$, $-C{\equiv}C-$. Die Acetylenverbb. kristallisieren mit den entsprechenden gesättigten Verbb. und mit den fumaroiden Formen der Äthylenderivate. V. Es wird in Analogie mit anorganischen Stoffen nach Fällen gesucht, in denen bei organischen Verbb. Halogen den O oder das OH ersetzt. Phtalylchlorid zeigte sich isomorph mit Phtalsäureanhydrid, ebenso β-Naphtol mit β-Chlornaphtalin. *Ba.*

R. Hollmann. Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle [3]). — Für die Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkristalle nach ihrer Konz. wurden für vollkommene Mischbarkeit drei Typen theoretisch abgeleitet. Für die Zus. der Mischkristalle mit verschiedenem Wassergehalt, die aus einer gemeinsamen Lsg. entstehen, gilt die Regel: Die Mischkristalle des höheren Hydrats sind im Vergleich mit denen des niederen Hydrats stets reicher an der Komponente, durch deren Zusatz die Spaltungstemperatur erhöht wird. Sind zwei Salzhydrate isodi- oder isopolymorph, wobei die polymorphen Modifikationen sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden, so treten zwischen den isothermen stabilen

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **11**, I, 565—569; Gazz. chim. ital. **32**, II, 319—324. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **11**, II, 187—195. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 561—576.

Mischungsreihen verschiedener Hydratstufen Lücken auf, deren Größe und Lage von der Kristallisationstemperatur abhängen. Bei geeigneter Wahl dieser letzteren können bei gewöhnlicher Temperatur isopolymorphe Salzpaare lückenlose Mischungsreihen des einen oder anderen Hydrats geben. Als experimentelle Beispiele wurden die Kombinationen $(Mn Zn) SO_4 . 7 H_2O$ und $(Mn Cu)SO_4 . 7 H_2O$ behandelt. *Ba.*

R. Hollmann. Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat[1]). — Es war früher[2]) durch Betrachtung des Verlaufs der Dampfspannungsisotherme gefunden worden, daß in der Mischungsreihe dieser Sulfate zwei Doppelsalze derselben auftreten, welche untereinander und mit den Komponenten isomorph sind. Der Vergleich der Spaltungskurve dieser Kombination mit der Dampfspannungsisotherme zeigt die eine Kurve als éin angenähertes Spiegelbild der anderen. Das Vorhandensein der beiden Doppelsalze ist also auch an der Spaltungskurve zu erkennen. *Ba.*

E. Sommerfeldt. Studien über den Isomorphismus[3]). — Nach Retgers wird Isomorphismus durch das Vorhandensein einer Mischungsreihe in stetig variablem Verhältnis mit oder ohne Lücke definiert. Hierbei müßte auf ein bestimmtes Lösungsmittel Bezug genommen werden, da es sich zeigt, daß die Fähigkeit, eine Mischungsreihe zu bilden. von dem Lösungsmittel abhängig ist. Dies wird an verschiedenen Beispielen experimentell nachgewiesen. Zur Entscheidung der Frage, ob Kristalle als physikalische Gemische im strengeren Sinne oder als Adsorptionen aufzufassen sind, kann die Regel dienen: Bei isomorphen Mischkristallen schreitet das Wachstum in Schichten von stets gleichbleibender prozentischer Zus. fort, solange die thermodynamischen unabhängigen Variabeln (Konz. der flüssigen Phase, Druck, Temperatur) als annähernd konstant betrachtet werden dürfen, nur bei adsorptionsartigen Mischkristallen kann unter diesen Umständen eine Zonenstruktur zustande kommen. *Ba.*

G. Wulff. Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Kristalle[4]). — Die Untersuchung der Salze $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$ und $Cs_2Mg(SO_4)_2 . 6 H_2O$ führte zu den folgenden Schlüssen: 1. Die Brechungsindices der Mischkristalle sind den Volumen der sich mischenden Kristalle proportional. 2. Parallel einer optischen Achse des einen Kristalls ist die Größe der Doppelbrechung des Mischkristalls proportional der Menge und der Größe der Doppelbrechung des anderen Kristalls. *Ba.*

C. Viola. Das Gesetz der einfachen rationalen Indices und die flüssigen Kristalle[5]). — Nach der hier vorliegenden Zusammenfassung durch den Vf. Betrachtungen theoretischer Natur über die Stützen des Hauyschen Gesetzes. *Ba.*

G. Tammann. Über die sogenannten flüssigen Kristalle. II[6]). — Die Annahme flüssiger Kristalle steht in Widerspruch mit den mole-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 577—580. — [2]) Daselbst 37, 212; JB. f. 1901, S. 41. — [3]) N. Jahrb. f. Min. 1902, II, 43—62; Ref. Chem. Centr. 73, II, 815—816. — [4]) Zeitschr. Krist. 36, 1—28; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1248. — [5]) Processi verbali d. Soc. tosc. di scienze naturali Pisa 1901; Ref. Chem. Centr. 73, II, 399—400. — [6]) Ann. Phys. [4] 8, 103—108.

kularkinetischen Vorstellungen der Raumgittertheorie, nach denen man sich die ordnende Kraft in dem Molekülhaufen nicht ohne das Vorhandensein erheblicher Verschiebungselastizität denken kann. Das Cholesterylbenzoat scheidet aus den flüssigen Kristallen nach dem inhomogenen mikroskopischen Bild und den von der Fl. nicht verschiedenen Werten der inneren Reibung aus. Gegen die übrigen Körper erhebt Vf. folgende Einwände: 1. Zur Erklärung der Aufhellung gekreuzter Nicols wird eine Hypothese nötig, nach der die Moll. dieser Stoffe eine Richtkraft besitzen. 2. Die Trübung der flüssigen Kristalle bedarf der Aufklärung. 3. Destillationsversuche sprechen für die Annahme von Emulsionen. 4. In mehreren Fällen wurde die Unreinheit der Kristalle nachgewiesen. 5. Bei der Ausbildung der Trübung zeigt sich wie bei Emulsionen in verschiedenen Höhen der Fl. Temperaturverschiedenheit, je nachdem umgerührt wurde oder Gelegenheit zum Absetzen vorhanden war. *Ba.*

Rudolf Schenck. Über die Natur der flüssigen Kristalle [1]). — Gegen Tammanns Kritik [2]) wird besonders der Einwand erhoben, daß die Methoden, welche den Mangel an Einheitlichkeit der Präparate erweisen sollten, erst die Zers. der ursprünglich einheitlichen Substanz herbeiführten. Bei Reinigungsversuchen durch mildere Eingriffe, nämlich durch Umkristallisieren, ließ sich die Einheitlichkeit der flüssigen Kristalle nachweisen. Wenn die trüben Schmelzen als Emulsionen zu betrachten wären, so müßte die Trübung mit abnehmender Temperatur zunehmen. Mittels des Glanschen Spektrophotometers wird für das p-Azoxyanisol nachgewiesen, daß die Lichtabsorption unabhängig von der Temperatur konstant ist, was für die Homogenität der flüssigen Kristalle spricht. Auch die Diskontinuität von D. und innerer Reibung beim Aufklärungspunkt spricht gegen die Annahme von Emulsionen. *Ba.*

O. Lehmann. Über künstlichen Dichroismus bei flüssigen Kristallen und Herrn Tammanns Ansicht [3]). — Vf. beobachtet bei der farblosen Methoxyzimtsäure durch Beimischung von Farbstoffen künstlichen Dichroismus, ebenso bei ölsaurem Ammoniak. Auf die Einwände Tammanns wird folgendes erwidert: 1. Die Trübung zeigt sich nur in Kristallaggregaten, während der einzelne Kristall klar ist. 2. Der Widerspruch mit der Molekültheorie spricht gegen diese und nicht gegen die flüssigen Kristalle. 3. Die Inhomogenität des Cholesterylbenzoats ist die Folge einer durch Erhitzung bewirkten chemischen Veränderung. 4. Die von Tammann beobachteten Verunreinigungen bedingen nicht die Existenz des flüssigen Kristalls, die Reinheit vielmehr begünstigt sie. 5. Auch wenn Verschiebungselastizität fehlt, kann ein Teil der Moll. eine richtende Wirkung auf die übrigen ausüben. 6. Das Vorhandensein einer solchen Richtkraft hat Vf. schon vor der Entdeckung der flüssigen Kristalle aus anderen Gründen angenommen. Schließlich sucht Vf. die Experimente Tammanns im Sinne seiner Hypothese zu deuten. *Ba.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 1053—1060. — [2]) Siehe voranstehendes Referat. — [3]) Ann. Phys. [4] 8, 908—923.

Thermometrie. Thermochemie. Thermodynamik.

A. Kühn. Praktische Winke zur Beurteilung von Thermometern ohne amtlichen Prüfungsschein für wissenschaftliche und technische Zwecke [1]). — Eine kurze Besprechung der Herstellung und der Prüfung von Thermometern, wie sie bei der Firma Siebert und Kühn ausgeführt wird. *H. D.*

Kühn. Beckmannthermometer mit Hilfsteilung [2]). — Bekanntlich muß man das Beckmannthermometer auf ungefähr die gewünschte Temperatur einstellen, indem man dem im Faden befindlichen Hg etwas aus dem Reservoir zufügt, wenn tiefere Temperaturen, oder etwas fortnimmt, wenn höhere Temperaturen beobachtet werden sollen. Dabei ist man bei den gewöhnlichen Beckmannthermometern auf Probieren angewiesen. Die Firma Siebert und Kühn in Cassel gibt deshalb dem zylindrischen Reservoir eine Hilfsteilung, an der man den Stand des Hg darin und somit das Temperaturgebiet, für welches das Thermometer eingestellt ist, leicht erkennt. *H. D.*

Kühn. Preisunterschiede und Differenzen in der Thermometrie [3]). — Allgemeine Bemerkungen über Herstellung und Justierung der Thermometer, Reinigung des Hg usw., veranlaßt durch Anfragen auf Grund der im vorigen Referat besprochenen Artikel. *H. D.*

G. Meslin. Über ein elektrisches Thermometer [4]). — Um Temperaturen zu messen, die kleinen schnellen Schwankungen unterworfen sind, bringt Vf. ein Clarkelement, das einen hohen Temperaturkoëffizienten hat, in den Raum und vergleicht seine EMK in bekannter Weise mit derjenigen eines Clarkelementes von gewöhnlicher Temperatur. Man erhält so einen Mittelwert für die schwankende Temperatur. *H. D.*

The Cambridge Scientific Instrument Co. Temperaturmessung durch elektrische Mittel [5]). — Die Firma hat auf Anregung von Callendar und Griffiths Temperaturmeßapparate konstruiert, die hier kurz beschrieben werden: Widerstandsthermometer und thermoelektrische Thermometer. Neues enthält der Artikel nicht. *H. D.*

Daniel Berthelot. Über die Eichung von thermoelektrischen Elementen [6]). — Die Unregelmäßigkeiten der Thermoelemente mit Platinmetallen dürften chemischen Änderungen der Metalle entspringen. Vf. hat aber einen Einfluß der Atmosphäre, in der die Elemente erhitzt wurden (Luft, N_2, CO_2), nicht konstatieren können. Man braucht nur zwei Punkte der Thermometerkurve zu bestimmen, da die Kurve $\log e : \log t$ zwischen 400 und 1100° gerade verläuft. Vf. gibt eine Tabelle von Temperaturpunkten mit den nach der obigen Relation berechneten und den bei diesen Temperaturen beobachteten EMKK des Thermoelementes. Man kann mit einem guten Galvanometer in der Gegend von 1000° Temperaturen auf 0,1° genau messen. *H. D.*

A. Ponsot. Elektromotorische Kraft eines Thermoelementes [7]). — Im Anschluß an die Methode von Pellat zur Messung tiefer Tempe-

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 106—107. — [2]) Daselbst, S. 237. — [3]) Daselbst, S. 385. — [4]) Compt. rend. 134, 412—414. — [5]) Chem. News 86, 273—274. — [6]) Compt. rend. 134, 983—985. — [7]) Daselbst 135, 686—689.

raturen in absoluter Zählung mit Hilfe des Peltiereffektes beschreibt Vf. ein zweites Verfahren. Die EMK eines Thermoelementes läßt sich durch eine thermodynamische Formel ausdrücken, die drei Konstanten enthält. Hält man eine Lötstelle auf konstanter Temperatur, z. B. auf 0° C, so bleibt die eine Konstante, die nur eine Funktion der Temperatur ist, stets dieselbe. Man braucht nur zwei Messungen zu machen, um auch die anderen Konstanten zu ermitteln, und hat dadurch die gesuchte Temperatur in absoluter Zählung. *H. D.*

H. Pellat. Bemerkung über eine Notiz von Herrn Ponsot über die EMK von Thermoelementen [1]). — Ponsot [2]) hat eine Methode des Vfs. besprochen, die die Messung tiefer Temperaturen mittels des Peltiereffektes zum Ziel hat. Dazu soll man nach Ponsot der Kenntnis zweier absoluter Temperaturen benötigen. Vf. erwidert, daß durch seine Methode das Verhältnis $T:T_0$ ohne weiteres gegeben ist, und man somit nur eine absolute Temperatur, T_0, zu kennen braucht, z. B. diejenige des schmelzenden Eises, um hieraus andere Temperaturen zu ermitteln. *H. D.*

Morris W. Travers, George Senter und Adrien Jaquerod. Über Temperaturmessung. I. Spannungskoëffizient von Wasserstoff und Helium bei konstantem Volumen und verschiedenen Anfangsdrucken. II. Dampfdruck des flüssigen Sauerstoffs bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes, bezogen auf das Wasserstoff- und Heliumthermometer mit konstantem Volumen. III. Dampfdruck des flüssigen Wasserstoffs bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes, bezogen auf das Wasserstoff- und Heliumthermometer bei konstantem Volumen [3]). — I. Vf. haben unter Berücksichtigung aller nötigen Korrektionen den Druck bestimmt, den H_2 und He bei konstantem Vol. bei den Temperaturen 0° und 100° ausüben. Das Gas befand sich in einer Kugel, die durch eine Kapillare mit einem evakuierten Manometer verbunden war und in fließendem W. von auf 0,02° konstanter Temperatur stand. Die Versuche wurden bei verschiedenen Anfangsdrucken gemacht und mehrere Male wiederholt. Der Spannungskoëffizient scheint sich etwas, aber wenig mit dem Anfangsdruck zu ändern.

Wasserstoff		Helium	
Anfangsdruck	Spannungskoëffizient	Anfangsdruck	Spannungskoëffizient
etwa 520,3 mm	0,003 662 68	etwa 523,0 mm	0,003 663 13
„ 694,5 „	2 61	„ 523,0 „	2 55
„ 696,1 „	2 52	„ 671,4 „	2 70
„ 706,5 „	2 46	„ 690,2 „	2 41

II. Wenn man den Sdp. des flüssigen Sauerstoffs nach den üblichen Methoden mißt, bekommt man leicht unrichtige Werte, weil die Fl. ungleichmäßig siedet. Das läßt sich durch Hindurchleiten eines kräftigen O_2- oder Luftstromes verhindern. Dies benutzten Vff., um ein konstantes Temperaturbad für ihre Messungen zu bekommen. Der zu

[1]) Compt. rend. 135, 733—734. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 484—491; Chem. News 86, 61—64.

messende O_2 war aus $KMnO_4$ hergestellt und befand sich in einer Kugel, die mit dem Manometer, dem O_2-Entwickelungsgefäß und einer Quecksilberluftpumpe verbunden war; die Kugel wurde mitsamt dem Gasthermometer in flüssige Luft getaucht, deren Temperatur durch Hindurchleiten von Luft gleichmäßig gehalten wurde. Die Temperaturen wechselten bei den einzelnen Versuchen infolge von Benutzung flüssiger Luft verschiedener Zus. Folgendes sind die Ergebnisse:

Dampfdruck des O_2 in mm Hg		800	760	700	600	500	400	300	200
Temperatur-angabe des	H-Thermom.	90,60	90,10	89,33	87,91	86,29	84,39	82,09	79,07
	He-Thermom.	90,70	90,20	89,43	88,01	86,39	84,49	82,19	79,17

Das He-Thermometer zeigt also in diesem Bereich die Temperatur um 0,1° zu hoch an. III. Der *Wasserstoff* wurde nach dem Verfahren von Travers[1]) hergestellt. Mit Hilfe von 8 Liter flüssiger Luft ließen sich in $^1/_2$ Stde. 400 ccm flüssigen H_2 herstellen. Der flüssige H ist bequemer zu handhaben als flüssiger O, weil seine latente Verdampfungswärme sehr groß ist, er also nicht so schnell verdampft, und weil er gleichmäßiger siedet. Gefunden wurde in ähnlicher Weise wie unter II:

Dampfdr. des H	800	760	700	600	500	400	300	200	100	50
He-Thermometer	20,60	20,41	20,12	19,61	19,03	18,35	17,57	16,58	15,13	14,11

Das H-Thermometer zeigte hier 1,9 bis 2,1° niedriger an als das He-Thermometer, wahrscheinlich, weil man sich hier schon unterhalb des kritischen Punktes des H befindet (für H etwa 35°, für He etwa 15°). — Der Sdp. des H wurde zu 14,1° gefunden; um den H durchaus rein zu haben, wurde er aus Pd-Schwamm, mit H_2 gesättigt, hergestellt. Das He gewannen Vff. aus Cleveït und reinigten es von A und Ne durch fraktionierte Kondensation. Neon hat bei 15,65° 2,4 mm, bei 20,4° 12,8 mm Dampfdruck; derselbe ändert sich nicht, woraus zu schließen ist, daß Ne ein einheitliches Gas ist. Aus den Daten für die anderen Edelgase folgern Vff., daß der kritische Punkt des He bei etwa 10,5°, der Sdp. bei 6° liegt. Man kann He bei 13° auf etwa 60 atm. Druck zusammenpressen, ohne daß es sich verflüssigt. *H. D.*

R. Hase. Über die Messung hoher Temperaturen mit dem Pyrometer Wanner[2]). — Vf. hat einige Messungen mit dem Wannerschen optischen Pyrometer gemacht und beschreibt diese, sowie das Pyrometer selbst. Für Hochofentemperaturen fand er bei zwei Messungen die Temperaturen 1424 und 1372°, für das dem Abstich entfließende Eisen 1372 und 1384°, für Glas im Schmelzofen 1530 und 1630°. Ein im Sauerstoffgebläse geglühtes Zirkonplättchen ergab 2090°, ein elektrisches Bogenlicht zwischen Dochtkohlen 3370 bis 3470°, zwischen Retortenkohle 3560 bis 3610°. Die Zahlen sind zum Teil zufällige, auch ist wohl das Pyrometer in diesen Fällen meist nicht ohne besondere Vorkehrungen verwendbar. *H. D.*

André Job. Neue Methode zur Bestimmung und Registrierung hoher Temperaturen[3]). — Das früher[4]) beschriebene Ampèremanometer

---

[1]) Phil. Mag. 27, 412; JB. f. 1901, S. 191. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 715—717. — [3]) Compt. rend. 134, 39—41. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 421; JB. f. 1901, S. 180.

des Vf. läßt sich zu Temperaturbestimmungen benutzen auf Grund der Tatsache, daß die Reibung eines durch eine Porzellankapillare strömenden Gases mit wachsender Temperatur der Kapillare stark ansteigt. Vf. läßt den Sauerstoff des Wassercoulometers durch eine Kapillare aus Ton entweichen, die auf die zu messende Temperatur erwärmt wird. Ist H der Druck im Manometer bei gewöhnlicher Temperatur und h bei höherer, so ist H/h proportional der Temperaturdifferenz. Man braucht also $H:h$ nur für zwei Temperaturen zu kennen und kann dann aus der Druckhöhe h jede Temperatur bis zu 1200° berechnen. Den Meniskus der Fl. im Manometer kann man leicht zu einer selbsttätigen Aufzeichnung seines Standes bringen und erhält so direkt die Temperaturkurven. *H. D.*

W. P. Bradley und A. W. Browne. Thermostat mit einer Einstellungsgenauigkeit von $^1/_{1000}$° [1]).

W. P. Bradley. Ein sehr empfindlicher Thermostat [2]). — Die Heizung des Thermostaten gelingt am konstantesten, wenn man ihm warmes Wasser in einer genau regulierten Menge zufließen läßt. Vff. untersuchten eingehend, welchen Einfluß die Temperatur dieses zufließenden W. hat, und fanden, daß Temperaturschwankungen desselben möglichst zu vermeiden sind; sie wählten die Temperatur 50 ± 0,05° und entnahmen das Wasser einem zweiten, weniger empfindlichen Thermostaten. Die in der Zuleitung des W. befindliche Reguliervorrichtung ist das Ende einer langen, dünnen, mit A. gefüllten Glasspirale. Vor dem A. befindet sich Hg, welches als Sperrfl. für die Drosselvorrichtung dient und so den Zufluß des w. W. regelt. Am anderen Ende der Spirale sitzt ein Glashahn, durch den die Menge A. in der Spirale je nach der gewünschten Temperatur verändert werden kann. Zur Rührung dient eine Flügelschraube. *H. D.*

William C. Geer. Thermostaten und Thermogeneratoren [3]). — In dieser Arbeit ist besonders wertvoll eine sorgfältig gesammelte Übersicht über die verschiedenen bisher beschriebenen Thermostatenarten mit Literaturangabe. Man kann sie einteilen in Thermostaten, die durch ein Phasengleichgewicht auf konstanter Temperatur gehalten werden (siedende Fll., gefrierende Fll., Umwandlungspunkte, kryohydratische Punkte), und solche, bei denen automatisch wirkende mechanische Regulierungen angebracht sind. Zu den letzteren gehört folgender vom Vf. konstruierter Thermostat. In dem Bade liegt ein Neusilberdraht, der mit Wechselstrom von 100 Volt geheizt wird, jedoch nur mit kleinem Strom infolge der Einschaltung eines Glühlampenrheostaten. Außerdem enthält das Bad ein Quecksilberthermometer mit M-förmig gebogenem, offenem Ende. Steigt das Quecksilber, so berührt es einen Platindraht und schließt einen Schwachstrom. Dieser setzt ein elektromagnetisches Relais in Bewegung, das den Glühlampenwiderstand einschaltet; sinkt die Temperatur wieder, so öffnet sich der Kontakt und der Glühlampenwiderstand wird kurz geschlossen, wodurch der Strom in der Spirale sehr stark wird, bis die gewünschte Temperatur wieder erreicht ist. Durch Parallelschaltung einer Glühlampe

---

[1]) J. physic. Chemistry 6, 118—135. — [2]) Sill. Amer. J. 15, 510—511. — [3]) J. physic. Chemistry 6, 85—105.

läßt sich die Funkenbildung an der Unterbrechungsstelle verhindern. Der Platindraht ist verstellbar, wodurch die Einstellung jeder gewünschten Temperatur ermöglicht wird. Die Anordnung vermag ein Bad von 30 Liter zwischen 20 und 50° ohne Schwankungen auf 0,002° konstant zu erhalten, wenn das Bad einen kräftig wirkenden Rührer enthält und durch Umwickelung mit Watte vor zu großer Wärmestrahlung geschützt ist. *H. D.*

Daniel Berthelot. Über den Siedepunkt des Selens und einige weitere pyrometrische Konstanten[1]). — Vf. bestimmte den Sdp. von zwei Proben durch Dest. gereinigten *Selens* und fand 690° + 0,1 (H — 760), worin H der Barometerdruck in mm Hg ist, der aber in der Nähe von 760 liegt. Für *Cadmium* fand Vf. 778° + $^1/_9$ (H — 760), für *Zink* 918° + $^1/_8$ (H — 760). Der Smp. des Silbers ist 962°, derjenige des Goldes 1064°. Die Genauigkeit der Zahlen ist ± 0,2. Vf. weist auf die Vorteile des elektrischen Heizens hin. *H. D.*

Walter Rosenhain. Verbessertes Kohlecalorimeter[2]). — Vf. beschreibt ein billig herzustellendes Calorimeter, das vor der Berthelotschen Bombe einen rascheren Wärmeaustausch, Gefahrlosigkeit und geringe Strahlung voraus hat; es besteht so weit aus Glas, daß man den Verbrennungsvorgang bequem beobachten kann. Die Verbrennungskammer besteht aus einem Gasglühlichtcylinder aus Jenaer Glas, oben und unten durch Messingdeckel verschlossen. Der Sauerstoff darin steht unter geringem Überdruck und die Zündung der aus der zu untersuchenden und pulverisierten Kohle geschlagenen Briketts geschieht durch einen elektrisch geheizten Pt-Draht. Die Verbrennungsgase entweichen durch ein Kugelventil, das bei plötzlicher Abkühlung das Zurücksteigen des W. in den Verbrennungsraum verhindert, in das den Cylinder umgebende W.; nach vollendeter Verbrennung läßt man den Cylinder voll Wasser laufen zwecks schneller Aufnahme der Wärme. Bei Verbrennung von $1^1/_2$ g Kohle dauert die Verbrennung etwa 6 Min. und ergibt eine Temperaturerhöhung des Wassers um etwa $2^1/_2$°. Bei richtiger Geschwindigkeit der O_2-Zufuhr bekommt man nur CO_2, kein CO. Die äußere Hülle des Ganzen ist ein Messingkasten von $2^1/_2$ Liter Inhalt, an zwei Seiten mit großen Glasfenstern versehen. Die Ermittelung des Wasserwertes des Calorimeters geschieht durch Verbrennung von Zuckerkohle, der man zwecks besserer Zündung etwas Stearinsäure zusetzt. *H. D.*

S. W. Parr. Anwendung des Superoxydcalorimeters für die Bestimmung europäischer Kohlen und von Petroleum[3]). — Vf. hat sein früher beschriebenes Verfahren zur Messung der Verbrennungswärme, unter Zufügung von hochoxydierten Verbb., auf europäische Kohlen angewandt. Hier muß man ein etwas stärkeres Oxydationsmittel verwenden. Man fügt zu 0,5 g der Kohle ein Gemisch von 1 g $K_2S_2O_8$, 0,5 g Weinsäure, 12 g Na_2O_2 und entzündet durch einen Eisendraht, wie früher beschrieben. Ist der Wassergehalt der Kohle zu hoch (mehr als 2,5 bis 3 Proz.), so muß man sie vorher trocknen. Die Korrektion für den Eisendraht und das zurückbleibende Chemikaliengemisch muß durch

---

[1]) Compt. rend. **134**, 705—708. — [2]) Phil. Mag. [6] **4**, 451—458; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1169—1170. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 167—171.

blinde Versuche ermittelt werden. Die Methode eignet sich auch für Petroleum. *H. D.*

Gontal. Heizwert der Kohle[1]). — Vf. hat eine empirische Regel ausgerechnet, mit Hilfe derer man den Heizwert der Kohle aus ihrer analytisch gefundenen Zus. berechnen kann. Ist C der Prozentgehalt der Kohle an festem Kohlenstoff, V derjenige an flüchtiger Substanz, so ist der Heizwert $P = 82\,C + aV$. a ist abhängig von V', d. h. dem Gehalt der Kohle an flüchtiger Substanz, bezogen auf den anwesenden reinen festen Kohlenstoff (nach Abzug der Asche und des W.):

$V' =$	5	10	15	20	25	30	35	38	40 Proz.
$a =$	145	130	115	109	103	98	94	85	80 cal.

Bei Anthrazit ist $a = 100$, also $P = 82\,C + 100\,V$. Die Formel gibt meist auf 1 Proz., selten auf 2 Proz. unrichtige Werte, bei gewissen Anthrazitsorten und Braunkohlen jedoch größere Fehler. *H. D.*

F. W. Clarke. Eine thermochemische Konstante. [Vorläufige Mitteilung][2]). — Die von Thomsen bei seinen zahlreichen thermochemischen Messungen gewonnenen Zahlen sind vielfach nicht miteinander vergleichbar, weil sie sich nicht auf den gleichen Aggregatzustand der verbrannten bzw. entstandenen Stoffe beziehen; deshalb lassen sie sich theoretisch nicht vergleichen, weil sie die Wärmeänderungen enthalten, die durch Änderung des physikalischen Zustandes veranlaßt sind. Bei der Verbrennung organischer Stoffe kommt die Wasserbildung in Frage. Die mol. Bildungswärme des flüssigen H_2O aus seinen Elementen bei 18° ist 68357 cal., diejenige des gasförmigen H_2O 57934 cal. bei derselben Temperatur. Man muß den Unterschied von 10423 cal. beider so oft von den gemessenen Verbrennungswärmen organischer Stoffe abziehen, als Moll. H_2O bei der Verbrennung gebildet worden sind. Die so umgerechneten Zahlen ergeben nun eine Regel zur Berechnung der Verbrennungswärmen. Es ist $const = \frac{4K}{12a + 6b - c - 8n}$, wenn die Körper nur C und H enthalten. K ist die Verbrennungswärme, a die Zahl der entstandenen Moll. CO_2, b diejenige der Moll. H_2O, c die der dissozierten Moll. Sauerstoff und n die Anzahl Atombindungen in den verbrannten Moll. (unabhängig von der Art der Bindung, so daß doppelte und dreifache Kohlenstoffbindungen wie einfache zählen). Sind noch andere Elemente zugegen (Cl, Br, J, S, N), so erhält der Nenner noch ein Additionsglied. Bei N ist dasselbe je nach der Art der N-Bindung verschieden. Ist h_1, h_2, h_3 die Zahl der anwesenden Moll. Cl, Br oder J, s die Anzahl der entstehenden Moll. SO_2, m diejenige der bei der Verbrennung frei werdenden Moll. Stickstoff, so nimmt der Nenner der obigen Formel folgende Werte an: Chloride: $12a + 6b + h_1 - c - 8n$; Bromide: $12a + 6b + 2h_2 - c - 8n$; Jodide: $12a + 6b + 4h_3 - c - 8n$; Sulfide: $12a + 6b + 9s - c - 8n$; Nitrile und Cyanide: $12a + 6b + 3m - c - 8n$; Amine: $12a + 6b + 9m - c - 8n$. Ist Sauerstoff in den Verbindungen vorhanden, so werden bei der Verbrennung weniger Sauer-

[1]) Compt. rend. 135, 477—479. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 45—57; Amer. Chem. Soc. J. 24, 882—892.

stoffmoll. gespalten; statt c tritt also eine kleinere Zahl ein. Ist die Anzahl der vorhandenen O-Atome c_1, so wird der Nenner zu $12a + 6b - c_1 - c - 8n$. Aus einer großen Anzahl von Verbrennungswärmen berechnet Vf. die Konstante obiger Gleichung zu 13773; bemerkenswert ist, daß der Wert der Neutralisationswärme von Säuren und Basen (13700) sehr nahe liegt. — Bei cyklischen Verbb. treten noch weitere Komplikationen der Gleichung ein, über die Vf. später zu berichten beabsichtigt. *H. D.*

Ponsot. Spezifische Wärme der Körper beim absoluten Nullpunkt[1]). — Vf. findet durch thermodynamische Überlegungen, daß zwei Systeme aus festen Stoffen, die aus denselben Elementen aufgebaut sind, beim absoluten Nullpunkt dieselbe spez. Wärme haben. Im besonderen ergibt sich, daß die spez. Wärme eines festen zusammengesetzten Stoffes gleich ist der Summe der spez. Wärmen der ihn zusammensetzenden Elemente. Bei der absoluten Temperatur Null werden spez. Wärme eines festen Stoffes und diejenige seines gesättigten Dampfes beide Null. — Ein *Nachtrag*[2]) enthält die Verbesserung einiger Druckfehler. *H. D.*

W. Louguinine. Neubestimmung der spezifischen Wärmen und der latenten Verdampfungswärmen einiger hochsiedender organischer Stoffe[3]). — Vf. beschreibt eine neue verbesserte Methode zur Bestimmung genannter Konstanten:

	Spez. Wärme		Verdampfungswärme S	MS/T
	Temp.	Spez. Wärme		
Methylhexylketon	23—172°	0,5723	71,11	20,41
Äthylenglycol	20—195°	0,6808	19,90	25,16
Benzylalkohol	20—195°	0,5579	98,46	22,22
Benzaldehyd	21—178°	0,4453	86,55	20,30
Oxalsäurediäthylester	21—180°	0,4818	67,58	21,53

H. D.

W. Louguinine. Messung der latenten Verdampfungswärme des Anilins und o-Toluidins, sowie einiger ihrer Derivate und anderer organischer Stoffe[4]). — Vf. hat in Fortsetzung seiner zahlreichen früheren Versuche die spezifische Wärme, Verdampfungswärme S, Sdpp., Druckkoëffizienten derselben und die Dampfdichten (und daraus die Mol.-Geww. M) einer Anzahl organischer Stoffe beobachtet. T ist der $Sdp._{760}$ in absoluter Zählung ($t + 273^0$). (Siehe die nebenstehende Tabelle.) Die Dampfdichten zeigen, und die Werte für S und die Troutonsche Konstante MS/T weisen ebenfalls darauf hin, daß die ersten vier Substanzen im flüssigen Zustande nicht polymerisiert sind. Die Dämpfe von Dichloressigsäure und Propionsäure sind erheblich polymerisiert. Anisol und Butyronitril sind in flüssigem Zustande ebenfalls nicht polymerisiert. Vf. bespricht den Einfluß der Konstitution. Man findet meist Polymerisation bei Stoffen, die die OH-Gruppe enthalten.

---

[1]) Compt. rend. 134, 703—705. — [2]) Daselbst, S. 760. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 26, 228—247. — [4]) Daselbst [7] 24, 105—144.

	Spez. Wärme		S cal.	$\frac{M.S}{T}$	$Sdp._{760}$	Druckkoëffizient		M	
	Temp. Grad	Wert Grad				Druck mm	Wert Grad	beob.	ber.
Anilin . . .	20—176	0,5485	104,32	21,22	184,25	700—760	0,053	95,24	93
o-Toluidin .	22—196	0,5239	95,085	21,55	198,12	720—760	0,054	118,8	107
Methylanilin	21—191	0,5126	95,07	21,76	194,36	720—760	0,052	116,24	107
Dimethylanilin . .	21—187	0,4822	80,69	20,96	192,68	720—760	0,056	128,9	121
Dimethyl-o-toluidin .	21—184	0,4949	70,25	20,76	183,90	700—760	0,056	111,77	107
Dichloressigsäure . .	21—196	0,3498	79,10	21,66	194,40	700—760	0,0495	138,34	128
Propionsäure	21—136	0,5596	91,44	16,34	141,05	720—760	0,043	96,19	74
Methyläthylketoxim .	22—151	0,6503	115,69	23,69	181,89	700—760	0,044	90,73	87
Anisol . . .	20—152	0,4831	81,39	20,61	153,53	700—760	0,051	110,27	108
Butyronitril	21—113	0,5471	114,88	20,30	117,40	700—760	0,049	73,06	69
Nitrobenzol .	21—200	0,3963	79,15	20,70	210,60	700—760	0,059	127,15	123

Beachtenswert ist in dieser Beziehung das Methyläthylketoxim, bei dem das Hydroxyl eine Polymerisation verursacht, wiewohl es mit dem N und nicht mit dem C verbunden ist; doch ist der Polymerisationsgrad kleiner als bei den Alkoholen und Säuren. Die Gruppe NO_2 scheint dagegen einflußlos zu sein. *H. D.*

Charles F. Mabery und Albert H. Goldstein. Spezifische Wärme und Verdampfungswärme der Paraffin- und Methylenkohlenwasserstoffe [1]). — Vff. bestimmten die spez. Wärmen verschiedener Kohlenwasserstoffe, die aus verschiedenen Petroleumsorten hergestellt waren, mit dem Bunsenschen Eiscalorimeter. Folgende ausgewählte Werte gelten für 0 bis 50°:

	Sdp.	Spez. Wärme	K		Sdp.	Spez. Wärme	K
C_6H_{14} . . .	68	0,5272	2,26	C_6H_{12} . . .	68	0,5062	2,26
C_7H_{16} . . .	98	0,5074	2,21	C_7H_{14} . . .	98	0,4879	2,28
C_8H_{18} . . .	125	0,5052	2,21	C_8H_{16} . . .	119	0,4863	2,37
C_9H_{20} . . .	151	0,5034	2,22	C_9H_{18} . . .	135	0,4851	2,27
$C_{10}H_{22}$ . . .	172	0,5021	2,23	$C_{10}H_{20}$ . . .	160	0,4692	—
$C_{12}H_{26}$ . . .	214	0,4997	2,23	$C_{11}H_{22}$ . . .	190	0,4819	2,25
$C_{14}H_{30}$ . . .	242	0,4973	2,23	$C_{13}H_{26}$ . . .	232	0,4573	—
$C_{16}H_{34}$ . . .	275	0,4957	2,23	$C_{15}H_{30}$ . . .	263	0,4708	2,20

Außerdem wurden noch andere Stoffe dieser beiden Reihen und solche der Reihe C_nH_{2n-2} bestimmt. Die spez. Wärme nimmt mit wachsendem Mol.-Gew. so ab, daß das Prod. aus Mol.-Gew. und der spez. Wärme, dividiert durch die Anzahl der Atome im Mol., eine Konstante ist, in die Tabelle unter *K* eingeschrieben. Die Konstante ist etwas verschieden in den drei Reihen. — Ferner bestimmten Vff. die spez.

[1]) Amer. Chem. J. 28, 66—78.

Wärme einiger Rohpetroleumsorten. — Von einigen der Kohlenwasserstoffe wurden die Verdampfungswärmen bestimmt. Die Verdampfungswärmen nehmen mit wachsendem Mol.-Gew. stark ab. *H. D.*

F. W. Robertson. Atom- und Molekular-Schmelzwärmen [1]. — Vf. bestimmte die Dichten einiger organischer Verbb.:

	$D._{20}^{20}$	Mol.-Vol.		$D._{20}^{20}$	Mol.-Vol.
Diphenylamin . .	1,160	105,6	Urethan	1,11	80,2
m-Dinitrobenzol .	1,521	111,1	Chloressigsäure . .	1,58	59,8
Benzophenon . . .	1,172	155,3	Acetoxim	0,97	75,3
α-Naphtylamin . .	1,171	122,1	Tribromphenol . .	2,55	121,9
Azoxybenzol . . .	1,248	158,8	Tribromanilin . .	2,35	136,2
Thiosinamin . . .	1,219	95,1			

Mol.-Vol. bedeutet Molekularvolumen V der festen Substanz. Ist M das Mol.-Gew., S die latente Schmelzwärme, T der Smp. in absoluter Zählung, so gelten folgende Sätze: Für die Elemente mit einem Atomgew. nicht über 40, die sich beim Erstarren nicht ausdehnen, gilt die Regel: $Konst = MS / T\sqrt[3]{V}$ mit eben solcher Genauigkeit wie z. B. das Gesetz von Dulong und Petit. Bei binären anorganischen Verbb. wächst der Ausdruck mit der Anzahl der Atome im Mol., ist aber bei Stoffen ähnlicher Konstitution konstant, bei doppeltsubstituierten Benzolderivaten auf $\pm$ 5 Proz. Für die Prüfung der Regel wurden nachfolgende latente Schmelzwärmen bestimmt:

Tl	7,2	Dinitrobenzol . . .	29,00	Tribromphenol . . .	13,4
Pb	6,45	Phenanthren . . .	25	Tribromanilin . . .	14,4
Sn	14,05	Phenylessigsäure .	32	Thiosinamin	34,4

H. D.

William Francis Magie. Die spezifische Wärme von Lösungen III. Eine neue Form des Pfaundlerschen Calorimeters [2]. — Das Pfaundlersche Calorimeter besteht aus zwei Gefäßen gleicher Form und Masse, in deren einem sich die Lsg., in dem anderen das Lösungsmittel befindet. Die beiden werden durch denselben elektrischen Strom mittels je einer Widerstandsrolle aus Neusilber erwärmt. Man nimmt so viel Lösungsmittel, daß die Temperatursteigerung in beiden Gefäßen nahezu dieselbe ist, und kann deshalb Korrektionen wegen Strahlung, Wasserwert usw. vernachlässigen. Ein Deckel schützt vor dem zu starken Verdampfen der Fl. Vf. wählt Thermometer, an denen man mit dem Mikroskop noch $^1/_{1000}$ Grade ablesen kann. Er beschreibt den Gang der Beobachtung. Als Beispiel für die große Genauigkeit der Methode wird die Messung einer Milchzuckerlsg. wiedergegeben. — Um die *Molekularwärme fester Stoffe* zu messen, bringt man sie in ein Lösungsmittel, in dem sie sich nicht lösen, und mißt in gleicher Weise. *H. D.*

Ed. v. Stackelberg. Die Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt [3]. — Bei der von Roozeboom, Deventer

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 1233—1243; Chem. Soc. Proc. 18, 131—132. — [2]) Physik. Zeitschr. 4, 156—158; Physic. Review 14, Nr. 4. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 96—100.

und Holsboer angegebenen bzw. benutzten Methode zur Berechnung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt geht man von der totalen Lösungswärme des Stoffes in reinem W. aus. Vf. hat eine Methode benutzt [1]), der die Lösungswärme in einer konz. Lsg. zugrunde liegt. Holsboer [2]) hat gelegentlich seiner Versuche über die Lösungswärme von $CdSO_4$ behauptet, daß die Stackelbergsche Methode der anderen nachstehe. Vf. bespricht die Vorteile und Nachteile beider Methoden und kommt zu dem Resultat, daß seine Methode der anderen nicht nachsteht. *H. D.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Eine neue Methode zur Darstellung von Lösungswärmen [3]). — Vf. wählt, um die Lösungswärmen übersichtlicher darstellen zu können, zwei neue Einheiten. Er mißt die Konz. der Lsgg. nicht mehr in Mol. Salz pro Mol. W., sondern durch Molekülzahl der gelösten Substanz auf Gesamtmolekülzahl Substanz + W. Ferner wählt er als Einheitsgröße für die Lösungswärmen die Mischungswärmen der beiden Komponenten in flüssigem Zustande. Kennt man diese für das ganze Mischungsgebiet, so erhält man durch Addition der Schmelzwärmen die Lösungswärmen sowohl für anhydrische, wie für hydratische Salze, und zwar gilt das für alle binären Systeme. Aus den bekannten Zahlen lassen sich drei Typen von Kurven für die Mischungswärmen binärer Systeme ableiten: Kurven mit nur positiven Mischungswärmen (W. + Methylalkohol, W. + A., Ä. + Chlf., Ä. + Bzl.); solche mit nur negativen Mischungswärmen (CS_2 + A., CS_2 + Chlf., CS_2 + Ä., A. + Ä.); solche mit positiven und negativen (Chlf. + A.). Die Beziehung zu den gleichzeitigen Volumänderungen wird durch Assoziationsänderungen verschleiert, doch scheint bei normalen Fll. das Wärmezeichen demjenigen der Volumänderung entgegengesetzt zu sein. Bei Mischungen von Elektrolyten mit W. ergaben Thomsons Messungen Kurven des ersten Typus für HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, $HCOOH$; solche des dritten Typus anscheinend CH_3COOH und HCN. Die Mischungswärmen deuten auf die Existenz von Paaren mit Kurven des ersten Typus und eines vierten Typus mit einem Maximum und zwei Minima hin. Weiter behandelt Vf. die Ableitung anderer Wärmewerte aus der Kurve und für eine Kurve des ersten Typus die Ableitung der Lösungswärme einer Komponente und der theoretischen Lösungswärme aus der Mischungswärme mit W. und der Schmelzwärme. *H. D.*

A. Ponsot. Reaktionswärme zwischen festen und gasförmigen Stoffen [4]). — Vf. leitet folgende Sätze ab: Verschiebt man das Gleichgewicht zwischen mehreren Stoffen durch Änderung der Konz., so ändert sich das thermodynamische Potential des Systems so, daß es mit abnehmender Temperatur demselben Wert zustrebt, wenn die Umsetzung im gasförmigen Zustande stattfindet, wie wenn sie im festen stattfindet. Ebenso konvergieren die Reaktionswärmen mit abnehmender Temperatur dem gleichen Werte zu, wenn feste Stoffe unter dem Druck ihres eigenen Dampfes eine Rk. erleiden, oder wenn es gasförmige Stoffe bei konstantem Vol. tun. Bei der Entspannung von Dampf und bei der re-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **26**, 533; JB. f. 1898, S. 110. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 691. — [3]) Arch. néerl. [2] **6**, 430—441; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 292. — [4]) Compt. rend. **134**, 651—653.

versiblen Vermischung desselben mit anderen Gasen wird eine Arbeit entwickelt, die mit der absoluten Temperatur gleichzeitig Null wird. *H. D.*

Paul Rohland. Über pyrochemische Reaktionen [1]). — Da häufig die Aufgabe gestellt ist, Stoffe im festen Aggregatzustande, deren Reaktionsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur äußerst beschränkt ist, in ein reaktionsfähiges Stadium zu versetzen, so muß man oft zu *pyrochemischen Reaktionen* seine Zuflucht nehmen. Die Grundzüge, welche der Verlauf dieser Rkk. erkennen läßt, werden eingehend besprochen. Vf. bespricht zunächst die bei den wichtigsten anorganischen Prozessen in Frage kommenden Temperaturen, die verschiedenen Methoden der Temperaturmessung, eine Reihe von endothermischen Rkk., Gasrkk., die Darst. technisch wichtiger Prodd., wie CaC_2, Carborundum, Portlandcement, die Reduktions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase, geologische und mineralogische Synthesen, Polymerisationen, Explosionserscheinungen, die pyrogenetischen Kontaktrkk., endlich die Rkk. durch die von erhitzten Stoffen ausgesandten Strahlen. *Dz.*

W. Louguinine und A. Schukareff. Thermische Untersuchungen von Legierungen von Zink und Aluminium, sowie Kupfer und Aluminium in bestimmten Mischungsverhältnissen. I. Abhandlung [2]). — Vorliegende Veröffentlichung beschäftigt sich mit den Zn-Al-Legierungen. Vff. lösten die reinen Metalle in einer HCl-Lsg. (1 : 10) unter Beobachtung der Wärmetönung auf und dann die Legierungen. Zur Bestimmung gelangten Legierungen von der Zus.: Al_6Zn, Al_4Zn, Al_3Zn, Al_2Zn, $AlZn$, Al_2Zn_3, $AlZn_2$, $AlZn_3$. Nur bei der ersten gab die Auflösung der Legierung einen um 131,7 cal. größeren Wärmewert als die der beiden unlegierten Metalle, so daß sich diese Legierung unter Wärmeabsorption zu bilden scheint. Bei den anderen lag der Unterschied innerhalb der Beobachtungsfehler. Für die Entstehung irgend einer bestimmten Verb. zwischen beiden Metallen fanden Vff. keinen Anhalt. *H. D.*

Berthelot. Über die bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Kaliumpyrogallat entwickelte Wärme [3]). — Ist bereits nach anderer Quelle besprochen worden [4]). Vf. hat gefunden, daß die Oxydationswärme dieser und einiger anderer organischer Stoffe der Wasserbildungswärme nahe gleich ist. *H. D.*

P. Petit. Über die Inversion der Saccharose [5]). — Bei der Inversion eines Mol. gelöster Saccharose in 140 Moll. W. erhält man 2,639 Cal. bei 58,5° und 2,675 Cal. bei 63°. Invertiert wurde durch H_2SO_4 innerhalb des Calorimeters. *H. D.*

P. N. Raikow. Über die orientierende Wirkung des Lichtes auf das Sublimat bei der Sublimation an der Sonne [6]). — Vf. hat festgestellt, daß bei der Sublimation der verschiedensten Stoffe im Sonnenlichte sich das Sublimat stets an den vom Lichte am stärksten getroffenen Stellen ansetzt. Die Versuche sind in Glasgefäßen ausgeführt worden. Vf. meint, daß die Stellen, die am stärksten vom Sonnenlichte getroffen sind, nicht die kältesten Teile des Gefäßes darstellen. Der Referent kann sich dieser Anschauung durchaus nicht anschließen, sondern glaubt,

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 465—469. — [2]) Arch. ph. nat. [4] **13**, 5—29. — [3]) Ann. chim. phys. **25**, 75—77. — [4]) Compt. rend. **133**, 664; JB. f. 1901, S. 1165. — [5]) Compt. rend. **134**, 111—112. — [6]) Chemikerzeit. **26**, 1030—1032.

daß die Erscheinung nur durch die verschiedenartige Wärmewirkung auf den Glasmantel und namentlich den sublimierenden Körper bedingt ist, die gerade dort, wo die Sonne senkrecht auf das Glas trifft, am geringsten ist. Dafür spricht auch der Umstand, daß Stellen des Glases, die mit schwarzem Lack überzogen sind, gar nicht vom Sublimat bedeckt werden; denn dort wird natürlich aus den Sonnenstrahlen die meiste Wärme absorbiert. Die ganze Erscheinung hat mit Lichtwirkung nicht das mindeste zu tun. *Ltm.*

J. E. Mills. Molekularattraktion [1]). — Wendet man den Newtonschen Satz, daß die Massenanziehung dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional ist, auf Moll. an, so gelangt man zu einem Ausdruck für die Differenz zwischen der Gesamtenergie der Verdampfungsrk. (der Verdampfungswärme L) und ihrer freien Energie E, nämlich: $L - E = C(\sqrt{D} - \sqrt{d})$. C ist eine Konstante und D und d sind die DD. von Fl. und Dampf. Vf. setzt bei der Ableitung stillschweigend voraus, daß man mit den Moll. als mit punktförmigen Massen rechnen kann. Vf. vergleicht die Formel mit den vorliegenden Zahlen zahlreicher Stoffe für Verdampfungswärme und DD. und findet recht gute Übereinstimmung, soweit sie bei der Unsicherheit des Zahlenmaterials zu erwarten war; er hat aber nur für je zwei Temperaturen die Rechnung durchgeführt. Danach scheint die Molekularattraktion nur wenig mit der Temperatur sich zu ändern. Sie hängt nicht von der Masse, sondern von der chemischen Natur der Moll. ab. *H. D.*

Max Planck. Zur Thermodynamik und Dissoziationstheorie binärer Elektrolyte [2]). — Vf. hält Heerschau über das, was uns die Thermodynamik über die Theorie der Lsgg. zu sagen vermag, wobei also keine Hypothesen zugrunde gelegt sind, und über das, was aus der Atomhypothese, der Dissoziationstheorie und anderen Hypothesen gefolgert werden kann. Die Thermodynamik liefert Beziehungen zwischen EMK von Konzentrationsketten, Dampfdruck, Gefrierpunkt und osmotischem Druck. Ein Zusammenhang dieser Größen mit der Konz. läßt sich aber nicht thermodynamisch herleiten. Vf. leitet eine Gleichung ab, in der alles enthalten ist, was wir über den Austritt von 1 g H_2O aus einer Lsg. entweder durch Osmose, durch Ausfrieren, durch Verdampfen oder durch Elektrolyse aus der Thermodynamik erfahren können. Um diese Größen in Beziehung zur Konz. zu bringen, muß eine Hilfstheorie aufgestellt werden. Als solche wählt Vf. die Dissoziationstheorie, als deren formaler Ausdruck das Verdünnungsgesetz dienen kann. Ob die Prüfung der Beziehung durch Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits-, osmotische, Spannungs- oder Dampfspannungsmessungen geschieht, ist gleichgültig, da alle Größen nach der erwähnten thermodynamischen Gleichung miteinander verknüpft sind. Wahrscheinlich liegt der Grund der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz zugleich an den beiden Unbekannten, der chemischen Einw. der gelösten Moll. und Ionen aufeinander und auf das W. und der physikalischen Einw. der Ionen aufeinander. Der Satz von der Unabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit, von der Anwesenheit anderer Ionen und Moll. ist unbewiesen für andere

---

[1]) J. physic. Chemistry 6, 209—236. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 212—223.

als ideal verd. Lsgg. Vorhanden ist ihre Konstanz für schwache Elektrolyte, nicht für starke. Die Gesetze der Reibung sind nicht einmal in der Mechanik genau ermittelt, wir wissen nichts über die Konstanz des Reibungskoëffizienten. Die Leitfähigkeiten sind also für die Ermittelung der Ionenkonzz. mit Vorsicht zu benutzen. Ferner sind die thermodynamisch faßbaren Systeme im Gleichgewicht, die dort angewendeten Methoden sind also statischer Natur, während die Messungen der Leitfähigkeit und chemischen Reaktionsgeschwindigkeit dynamische Methoden sind. Man sollte für die Ermittelung des wahren Dissoziationsgrades ausschließlich statische Methoden benutzen. *H. D.*

G. Bodländer. Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktions- und Oxydationsprozesse [1]). — Vf. liefert einen bedeutungsvollen Beitrag zu der zurzeit wichtigsten Aufgabe der theoretischen Chemie, der Aufstellung von Energiegleichungen für die freie Energie chemischer Rkk. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Rkk. des Kohlenstoffs. Bei technischen Reduktionsprozessen kommen hauptsächlich die drei Rkk.:

$$\begin{array}{lllll} a) & C + 2\,O & = CO_2 & + 97650 & \text{cal.} \\ b) & CO + O & = CO_2 & + 68000 & \text{„} \\ c) & C + O & = CO & + 29650 & \text{„} \end{array}$$

in Betracht. Danach sollte man erwarten, daß bei der Reduktion der am schwersten reduzierbaren Stoffe hauptsächlich die Rk. a) ins Spiel tritt, die Reduktion der Oxyde der edleren Metalle jedoch nach c) erfolgt. Gerade das Umgekehrte ist der Fall. Stoffe wie Phosphorsäure, Kieselsäure, Manganoxyd werden unter Bildung von CO red., beim Hochofenprozeß kommt hauptsächlich b) in Betracht, während Ag_2O, CuO und PbO nach Rk. a) red. werden. Man muß also erwarten, daß die Änderung der freien Energie gerade umgekehrte Reihenfolge bei den drei Rkk. habe als die Wärmetönung. Eine Reihe von Oxyden geben entgegen der Thomsonschen Regel bei ihrer Reduktion eine negative Wärmetönung, sie nehmen Wärme auf, und zwar:

$$\begin{array}{llll} C + \tfrac{1}{5}P_2O_5 & = CO + \tfrac{2}{5}P \;\ldots\ldots & 45000 & \text{cal.} \\ C + ZnO & = CO + Zn \;\ldots\ldots & 56800 & \text{„} \\ C + \tfrac{1}{3}Al_2O_3 & = CO + \tfrac{2}{3}Al \;\ldots\ldots & 70000 & \text{„} \\ C + \tfrac{1}{2}SiO_2 & = CO + \tfrac{1}{2}Si \;\ldots\ldots & 75000 & \text{„} \end{array}$$

Bei diesen muß also die Änderung der freien Energie das umgekehrte Vorzeichen haben als die Wärmetönung, und infolgedessen muß, da beim absoluten Nullpunkt beide gleich sind, der Temperaturkoëffizient der freien Energie sehr groß sein. Vf. berechnet den Gang der freien Energie mit der Temperatur für einige dieser Vorgänge. — *Bildungsenergie der Kohlensäure.* Nernst berechnete die Bildungsenergie bei 1000° zu 70625 Cal. Daraus ergibt sich für dieselbe (bezeichnet mit A_{C,O_2}): $A_{C,O_2} = 97650 - 21{,}2\,T$. Die Gleichung gilt, wenn sowohl der verschwindende O wie die entstehende CO_2 unter Atmosphärendruck stehen. Stehen sie unter den Drucken p_{O_2} und p_{CO_2}, so lautet die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} A_{C,O_2} &= 97650 - 21{,}2\,T + R\,T\ln\frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} \\ &= 97650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T\log\frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (1)$$

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 833—843.

Bildungsenergie des Kohlenoxyds. C, O_2, CO und CO_2 stehen bei 1000° im Gleichgewicht, wenn der Partialdruck der $CO_2 = 0{,}007$, der des $O_2 = 5{,}4 \cdot 10^{-15}$ ist. Daraus folgt die Bildungswärme des CO = 41570 cal., oder für alle Temperaturen $A_{C, {}^1\!/_2 O_2} = 29650 + 9{,}36\,T$, d. i.:

Temperatur	0	100	250	500	750	1000	1250	1500° C
Bildungsenergie	32200	33130	34540	36880	39220	41570	43910	46250 cal.

In diesem Falle wird also (entgegen der auf kinetischen Überlegungen fußenden Annahme) ein unter Wärmebildung entstehender Stoff bei Temperaturzunahme beständiger. Bei den Partialdrucken des $O_2 = p_{O_2}$ und des $CO = p_{CO}$ ist

$$A_{C, {}^1\!/_2 O} = 29650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Differenz von (1) und (2) ergibt die *freie Energie der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure*, $CO + {}^1\!/_2\,O_2 = CO_2$.

$$A_{CO, {}^1\!/_2 O_2} = 68000 - 30{,}56\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2} \quad . \quad . \quad (3)$$

Durch Subtraktion der Bildungsenergie der CO_2 von der doppelten Bildungsenergie des CO erhält man diejenige für die *Reduktion der Kohlensäure durch Kohle*:

$$A_{CO_2, C} = -38350 + 39{,}92\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2} \quad . \quad . \quad (4)$$

Sieht man von dem Einfluß der Partialdrucke ab, so ist unterhalb $T = 688°$ C die freie Energie negativ, es überwiegt der CO-Zerfall, oberhalb 688° überwiegt die bei der Bildung des Generatorgases wichtige Reduktion der CO_2 durch C. Die Wassergasbildung erfolgt nach den Formeln:

$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

Für das Gleichgewicht zwischen CO_2, CO und O_2 fand Boudouard $K = \frac{(CO)^2 \cdot O_2}{(CO_2)^2} = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$. Daraus folgt für die Bildungswärme des *Wassers* 29050 cal. Das gibt $A_{(H_2, {}^1\!/_2 O_2)} = 57600 - 22{,}4\,T$. Wenn jedoch die Partialdrucke p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O} herrschen, so erhält man

$$A_{(H_2, {}^1\!/_2 O_2)} = 57600 - 22{,}4\,T + 2{,}29\,T \log \frac{(p_{H_2})^2 (p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2} \quad . \quad . \quad (5)$$

Aus der Formel läßt sich die EMK der *Knallgaskette* berechnen. Setzt man die Versuchsbedingungen in Rechnung, bei denen Bose die EMK bestimmt hat, so ergibt die Rechnung für 25° 1,145 Volt, während Bose 1,139 ± 0,015 fand. Die Übereinstimmung ist also vollkommen. — Bei der Bildung des *Wassergases* entsteht bei höherer Temperatur Kohlenoxydwassergas, bei niederer Kohlensäurewassergas, sowohl nach der Theorie wie nach der Erfahrung. Man kann die freien Energien beider Rkk. aus der Differenz von Wasserbildungsenergie und Kohlenoxyd- bzw. -dioxydbildungsenergie erhalten. Es ergibt sich die freie Energie für die Rk. $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$ zu

$$A_{C, 2 H_2O} = -17550 + 23{,}6\,T + 4{,}58\,T \log \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 \cdot p_{CO_2}} \quad . \quad . \quad (6)$$

für die Rk. $C + H_2O = CO + H_2$ zu

$$A_{C, H_2O} = -27950 + 31,76\, T + 4,58\, T \log \frac{p_{H_2O}}{p_{CO}\, p_{H_2}} \quad . \; . \; (7)$$

Es entsteht nie reines *Kohlenoxyd-* oder *Kohlensäurewassergas*, sondern stets sind beide Oxyde in dem Gase enthalten. Herrscht bei irgend einer Temperatur Gleichgewicht, so müssen dort die Bildungsenergien der beiden Wassergase gleich sein. Daraus folgt für die *Abhängigkeit der Zus. des Wassergases von der Temperatur* die Formel

$$10400 = 8,16\, T - 4,58\, T \log \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} \quad . \; . \; . \; . \; (8)$$

die Ausrechnung ergibt Werte, die den von Lang bestimmten nahe kommen. — Die Einw. von Kohle auf W. ist für die Theorie des *Kohle-elementes* von Bedeutung. Die Rk. $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$ braucht bei gewöhnlicher Temperatur eine Zufuhr von 15230 cal. an freier Energie. Wollte man C in H_2SO_4 auflösen, ähnlich wie andere Metalle, so würde man 0,16 Volt nötig haben. Wenn sich dabei CO und H_2 bilden sollen, so wären 0,45 Volt nötig. Nach Coehn kann man tatsächlich C in H_2SO_4 anodisch auflösen. — Ähnliche Betrachtungen stellt Vf. für andere Auflösungsrkk. an. — *Zinkoxyd* wird erst oberhalb 1125° durch CO red. Bei dieser Temperatur sind also die Bildungsenergien von ZnO und CO gleich; erstere ist bei dieser Temperatur 42740 cal., und da diejenige des ZnO bei — 273° gleich seiner Bildungswärme = 85800 cal. ist, so ergibt sich $A_{Zn, O_2} = 85800 - 30,8\, T + 2,29 \log p_{O_2}$. Bei Zimmertemperatur ist die Bildungsenergie des Zinkoxyds z. B. 76850 cal. Durch CO kann Zn nur bei sehr geringen CO_2-Drucken, durch H_2 nur bei sehr geringen H_2O-Drucken red. werden, z. B. wenn die Gase schnell über das ZnO übergeleitet werden. — *Eisenerze* werden zuerst zu Oxydul oxydiert; das Oxydul ist bei 900° mit Eisen und einem Gichtgas von 24 Proz. CO und 12 Proz. CO_2 im Gleichgewicht. Bei dieser Temperatur ist also die Bildungsenergie des Eisenoxyduls gleich der des Kohlenoxyds = 34240 cal. Daraus ergibt sich für das Eisenoxydul

$$A_{Fe, {}^1\!/_2 O_2} = 64600 - 25,9\, T + 2,29\, T \log p_{O_2} \quad . \; . \; . \; (9)$$

Gleichgewicht zwischen Fe, FeO, CO und CO_2 herrscht, wenn

$$64600 - 25,9\, T = 6800 - 30,56\, T + 4,58 \log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

und

$$4,54 \log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 4,66 - \frac{3400}{T}$$

ist. Es ergibt sich hieraus, daß bei Steigerung der Temperatur das Verhältnis des CO zur CO_2 beim Gleichgewicht zunimmt. Damit stimmen auch die Versuche von Bell[1]) überein, der als Zus. des Gasgemisches fand: bei Weißglut 90 Proz. CO und 10 Proz. CO_2, bei heller Rotglut 68 Proz. CO und 32 Proz. CO_2, bei dunkler Rotglut 40 Proz. CO und 60 Proz. CO_2. — Für die freie Energie der *Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohle* unter Bildung von CO gilt die Gleichung

$$A_{FeO, C} = -34950 + 35,26\, T - 4,58 \log p_{CO} \quad . \; . \; . \; (10)$$

---

[1]) Wedding, Eisenhüttenkunde, S. 994.

— Zum Schluß behandelt Bodländer einen *Oxydationsprozeß*. Beim *Deaconprozeß* wirkt in Ggw. des als Katalysator dienenden $CuCl_2$ O_2 auf HCl bei etwa 450° ein, und es entstehen Cl und W. Die Rk. ist aber nicht vollständig. Dolezalek fand aus der EMK der H_2-Cl_2-Kette die Bildungsenergie der *Salzsäure* bei Zimmertemperatur = 22 360 cal. Ihre Bildungswärme beträgt 22 000, der Unterschied liegt innerhalb der Beobachtungsfehler, woraus folgt, daß der Temperaturkoëffizient der Bildungsenergie sehr klein ist. Unter Zuhilfenahme der Formel für W. ergibt sich dann

$$A_{4\,HCl,\,O_2} = 27\,200 - 44{,}4\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{HCl})^4}{(p_{Cl_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^2} \quad (11)$$

Beim Gleichgewicht wird die freie Bildungsenergie Null, und man erhält

$$4{,}58 \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{HCl})^4}{(p_{Cl_2})^2 \cdot (p_{H_2O})^2} = 44{,}4 - \frac{27\,200}{T}.$$

— Die wichtigsten Interpolationsformeln sind also:

$$C + O_2 = CO_2 + \left(97\,650 - 21{,}2\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}\right) \text{cal.}$$

$$C + {}^1/_2 O_2 = CO + \left(29\,650 + 9{,}36\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2}}{(p_{CO})^2}\right) \text{cal.}$$

$$CO + {}^1/_2 O_2 = CO_2 + \left(68\,000 - 30{,}56\,T + 2{,}29\,T \log \frac{p_{O_2} \cdot (p_{CO})^2}{(p_{CO_2})^2}\right) \text{cal.}$$

$$CO_2 + C = 2\,CO + \left(-38\,350 + 39{,}92\,T + 4{,}58\,T \log \frac{p_{CO_2}}{(p_{CO})^2}\right) \text{cal.}$$

$$H_2 + {}^1/_2 O_2 = H_2O + \left(57\,600 - 22{,}4\,T + 2{,}29\,T \log \frac{(p_{H_2})^2\, p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}\right) \text{cal.}$$

$$Zn + {}^1/_2 O_2 = ZnO + (85\,800 - 30{,}8\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}) \text{ cal.}$$

$$Fe + {}^1/_2 O_2 = FeO + (64\,600 - 25{,}9\,T + 2{,}29\,T \log p_{O_2}) \text{ cal.}$$

$${}^1/_2 H_2 + {}^1/_2 Cl_2 = HCl + \left(22\,000 + 2{,}29\,T \log \frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{(p_{HCl})^2}\right) \text{cal.}$$

Vf. hat diese Bildungsenergien in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur als Kurven gezeichnet. *H. D.*

de Forcrand. Über das thermische Äquivalent der Dissoziation und der Verdampfung, sowie über die Erstarrungswärme des Ammoniaks [1]). — Man kann nach den früheren Berechnungen des Vfs. die Erstarrungswärme eines Gases berechnen, wenn man die Dissoziations- und Bildungswärme mehrerer Verbb. dieses Stoffes kennt. Man erhält ferner die Temperatur, bei welcher eine Verb. den Dampfdruck 760 mm hat, aus ihrer Bildungswärme und mit Hilfe der Clapeyronschen Formel die ganze Dampfdruckkurve. Für NH_3 ergibt sich die Erstarrungswärme zu 7,695 cal. *H. D.*

de Forcrand. Über die Funktion $\frac{L+S}{T} = \frac{Q}{T'} = K$ [2]). — Nennt man S die mol. Erstarrungswärme eines Stoffes, L die mol. Ver-

[1]) Compt. rend. **134**, 708—710. — [2]) Daselbst, S. 768—770.

dampfungswärme, so ist $L + S$ für $NH_3 = 7{,}695$ cal. nach vorigem Referat[1]). S ist bekannt und $= 1{,}93$ cal. L kann man aus den von Regnault bestimmten Dampftensionen mit Hilfe der Clapeyronschen Formel berechnen. L nimmt mit steigender Temperatur beschleunigt ab und ist bei $T = 240{,}5^0$ (dem Sdp._{760} des NH_3 in absoluter Temperaturskala) gleich 5,73 cal. Daraus ergibt sich $L + S = 7{,}680$ in bester Übereinstimmung mit dem im vorigen Referat wiedergegebenen Werte. $\frac{L+S}{T}$ ist $= 31{,}93$. Aus den Beobachtungen an ammoniakalischen Metallchloriden ergab sich $32 = \frac{Q}{T'}$, worin Q die Erstarrungswärme und T' die Verflüchtigungstemperatur bei 760 mm Druck ist. Das vom Vf. früher[1]) aufgestellte Gesetz, daß bei allen physikalischen und chemischen Vorgängen Q und T' proportional sind, bestätigt sich also auch hier. *H. D.*

de Forcrand. Über die Zusammensetzung von Gashydraten[2]). — Zur Beantwortung der Frage nach der Zus. der Gashydrate läßt sich die Proportionalität von Q und T' (vgl. voriges Referat) benutzen. Man kann T', die Temperatur, bei der das Hydrat einen Dampfdruck von 760 mm hat, fast stets bestimmen und erhält so für die Wärmetönung bei der Hydratbildung aus festem W. und Gas $Q = 30\,T'$. Nun kennt man die Wärmetönung Q' aus flüssigem W. und Gas und gewinnt daraus und aus dem aus Q/T' ermittelten Q nach der Gleichung $Q' = Q + 1430\,n$, worin n die Anzahl der im Hydrat gebundenen W.-Moll. ist, den Wert für n. Es ergab sich z. B. für die

Gashydrate . . .	A	CH_4	CO_2	N_2O	C_2H_6	C_2H_2	C_2H_4	PH_3
n	4 od. 5	6	6	6	7	6	7	6

Gashydrate . . .	H_2S	C_2H_5F	SO_2	CH_3Cl	H_2Se	Cl_2	Br_2
n	6	8	8	7	6	7	10

Läßt sich T' nicht direkt bestimmen, so kann man es mit der Clapeyronschen Gleichung berechnen. Man kann auch folgendermaßen vorgehen: $Q = L + S + q$; $q/1000 = (T' - T)/D$. Hierin ist T der Sdp._{760} des Gases, D das thermische Verdampfungsäquivalent (im Mittel $33{,}33^0$). Man erhält so $Q' = L + S + 1430\,n + 1000\,\frac{T' - T}{D}$. $L + S$ bestimmt man entweder direkt oder aus der Gleichung $S + L = 30\,T$. *H. D.*

de Forcrand. Zusammensetzung des Chlorhydrats[3]). — Vf. benutzt die beiden im vorigen Referat gegebenen Formeln für n, um die strittige Frage nach der Zus. des Chlorhydrats zu erledigen. $Q' = 18\,360$ cal., $T' = 282{,}6^0$, also $Q = 8478$, $n = 6{,}91$. Ferner $T = 238{,}4^0$, $\frac{L+S}{T}$ 28,91, $L + S = 6892$, $D = 34{,}59^0$, $n = 7{,}12$. Danach ist also die Zus. des Chlorhydrats $Cl_2\,7\,H_2O$. — Ein *Nachtrag*[4]) enthält die Verbesserung eines Druckfehlers. *H. D.*

de Forcrand. Zusammensetzung der Gashydrate[5]). — Bei den meisten Hydraten kennt man nicht $L + S$, muß deshalb die erste, weniger

---

[1]) Vgl. auch Compt. rend. **133**, 368, 513, 681, 1309; JB. f. 1901, S. 48. — [2]) Compt. rend. **134**, 835—838. — [3]) Daselbst, S. 991—993. — [4]) Daselbst, S. 932. — [5]) Daselbst **135**, 959—961.

genaue Formel zur Bestimmung von n benutzen. Die vom Vf. gefundenen Zahlen sind bereits in der Tabelle des vorletzten Referats vorweggenommen. *Argonhydrat* hat den Dampfdruck 105 atm. bei 0° nach Villard. Nimmt man statt 0° die Temperatur 0,5°, so erhält man statt 4,5 H_2O die Zahl 5,27 H_2O. Wahrscheinlich ist 5 der richtige Wert. Die Zahl für Br_2 = 10 entstammt einer Analyse der Bromhydratkristalle durch Roozeboom. Im allgemeinen enthalten die Hydrate um so mehr W., je beständiger sie sind. *H. D.*

A. Hällstén. Eine Bemerkung zu der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die latente Wärme [1]). — Nach der Clapeyron-Clausiusschen Formel $\frac{r}{w-v} = p + \frac{\varrho}{w-v} = T\frac{dp}{dT}$ ist die latente Wärme r gleich der Summe von äußerer Arbeit $p(w-v)$ und innerer Arbeit ϱ bei Veränderung des Aggregatzustandes. $\chi = \varrho/(w-v) = T\frac{dp}{dT} - p$ hat die Dimension eines Druckes und kann als innerer Druck bezeichnet werden. χ läßt sich aus der Verdampfung berechnen. Es hängt nur von der Temperatur bzw. nur vom äußeren Drucke ab und hat während der Aggregatzustandsänderung einen konstanten Wert. Vf. berechnet χ für W., Ä., A., Aceton, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 und Hg; er findet eine Zunahme mit der Temperatur bzw. dem äußeren Drucke. χ/p nimmt mit der Temperatur langsam ab. Beim Schmelzen von Hg, Pb und W. unter 1 atm. äußerem Druck ist χ groß, mehrere 10000 atm. *H. D.*

Lichtabsorption. Brechung. Spektrochemie.

Walter Noël Hartley. Die Absorptionsspektren von Metallnitraten [2]). — Es werden ausführlich beschrieben die mit Benutzung von 153 etwa gleich starken Linien verschiedener Metalle untersuchten Absorptionsspektren von 1. HNO_3, KNO_3, $AgNO_3$, $ThNO_3$ bei verschiedenen Schichtdicken und Konzz. HNO_3 und KNO_3 verhalten sich vollkommen gleich, die beiden anderen zeigen größere Ausdehnung der Absorption gegen Rot. Die charakteristischen Absorptionsbanden zeigen sich bei Verdünnungen zwischen $^1/_{20}$- bis $^1/_{100}$ n. 2. Normallsgg. der Nitrate von Li, Na, K, Tl, Mg, Ca, Zn, Ba, Pb bei verschiedenen Schichtdicken. Es zeigt sich durchweg eine starke, allgemeine Absorption der brechbareren Strahlen durch starke Nitratlsg. Erwähnt wird noch, daß, während HNO_3 und KNO_3 das gleiche Absorptionsspektrum geben bei $^1/_{20}$ n und 200 mm Schichtdicke wie bei $^1/_1$ n und 10 mm Schichtdicke, das (äußerst reine) $AgNO_3$ unter denselben Bedingungen in der verdünnteren Lsg. ein schmaleres Absorptionsband zeigt. *Rau.*

Walter Noël Hartley, James Johnstone Dobbie und Alexander Lauder. Das Absorptionsspektrum des Phloroglucins und einiger seiner Derivate [3]). — Zur Entscheidung der Konstitution des *Phloroglucins*, das sowohl wie ein Phenol als ein Keton reagiert, untersuchen die Vff. sein Absorptionsspektrum. Die gefundene vollkommene

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 369—374. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 556—574 vgl. auch JB. f. 1901, S. 53. — [3]) Chem. Soc. J. 81, 929—939.

Identität des sehr charakteristischen Absorptionsspektrums des Phloroglucins mit dem seines Trimethylesters (ein wahrer Ester, da die Alkylgruppe durch HJ abspaltbar!) gibt den Ausschlag für die Annahme der Phenolstruktur. Die Darstellungsweisen (fünf) des Phloroglucins waren ohne Einfluß. Eine weitere Bestätigung bildet die große Ähnlichkeit der Absorptionsspektren des Phloroglucins und des Pyrogallols. — Es wurde noch gefunden, daß *Hexamethylphloroglucin*, je nachdem es aus Äther oder Essigsäure kristallisierte, trotz gleichen Smp. verschiedene Absorptionsspektren zeigt, beide verschieden von dem des Phloroglucins. *Rau.*

G. P. Drossbach. Über ultraviolette Absorptionsspektren [1]. — Es werden für eine Reihe von Verbb., namentlich Nitrate und Chloride, die kürzesten unter gleichen Bedingungen durchgelassenen Wellenlängen im Bereich bis 230 $\mu\mu$ bestimmt. Es zeigt sich bei den Nitraten sowohl in $^1/_2$ %iger wie in 10 %iger Lsg. vollständige Absorption unterhalb 340 $\mu\mu$, dagegen Durchlässigkeit der meisten Chloride bis 230 $\mu\mu$; dies entspricht der Lichtabsorption durch HNO_3 unterhalb 340 $\mu\mu$ bzw. der Durchlässigkeit von HCl bis 230 $\mu\mu$. Verd. Lsgg. geben charakteristische Banden. Besonders charakteristisch sind im Ultraviolett die von Vf. genauer untersuchten Banden der Chloride der seltenen Erden. *Rau.*

L. Bier und L. Marchlewski. Die Absorption ultravioletter Strahlen durch Bilirubin, Biliverdin, Urobilin und Proteïnchrom [2]. — Der Farbstoff des Blutes und seine Derivate zeigen bekanntlich ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Ultraviolett. Die Vff. suchten ein solches vergeblich bei dem aus der Galle gewonnenen Farbstoff und seinen Derivaten, obwohl diese Stoffe dem Blutfarbstoff unzweifelhaft verwandt sind, ebenso beim Proteïnchrom, der wahrscheinlichen Muttersubstanz des Blutfarbstoffs. Sie schließen daraus, daß die Anschauung Hartleys, nach der die Art des Absorptionsspektrums an die Konstitution geknüpft ist, einer Modifikation bedürfe, insofern die Absorption nur durch bestimmte Atomgruppen bedingt sei, die nicht in allen Derivaten vorkommen müssen. Auch muß nach den Beobachtungen der Absorption das Urobilin, obwohl durch Oxydation von Hämopyrrolin zu erhalten, sich in der Konstitution mehr von Hämoglobin unterscheiden als das letztere von Chlorophyll. *Rau.*

Josef Maria Eder. Untersuchung des Absorptionsspektrums von Indigotin, Diamidoindigo und Tetrazoindigo [3]. — Es ergibt sich, daß das Maximum des Absorptionsbandes des *Indigotins* ($\lambda = 615\ \mu\mu$) durch die Einführung der Amidogruppe nach Rot rückt ($\lambda = 623\ \mu\mu$). Bei Überführung in den salzsauren Tetrazoindigo teilt sich das Band in zwei ($\lambda = 565$ und $517\ \mu\mu$). Für die drei Stoffe werden der Extinktionskoëffizient und das Absorptionsverhältnis bestimmt. *Rau.*

J. Formánek. Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege [4]. — Im Anschluß an seine früheren Untersuchungen [5] sucht Vf. nach allgemeinen Zusammenhängen zwischen

---

[1] Ber. 35, 91—93, 1486—1489. — [2] Krak. Akad. Anz. 1902, S. 230—232. — [3] Wien. Akad. Ber. 111, IIb, 1018—1023. — [4] Zeitschr. Farb. Textil-Chem. 1, 289—295, 329—333, 505—522, 660—677. — [5] Spektralanalytischer Nachweis künstlicher Farbstoffe. Berlin, J. Springer; JB. f. 1900, S. 45.

den Absorptionsspektren der Farbstoffe. Er findet 13 charakteristische Grundformen, in die sich die Absorptionsspektren aller einheitlichen künstlichen und natürlichen Farbstoffe einordnen lassen mit Ausnahme einiger Alizarin- und Anthracenfarbstoffe. Dabei zeigt sich, daß bestimmte Formen der Spektren im allgemeinen bestimmten chemischen Farbstoffgruppen angehören, so daß oft aus dem Charakter des Spektrums auf die Zugehörigkeit des anwesenden Farbstoffs geschlossen werden kann. Für die Farbstoffe einer Gruppe wird gefunden, daß die Absorptionsspektren für gleiches Lösungsmittel immer dann aber nur der *Lage* nach verschieden sind, wenn das Chromophor und die auxochrome Gruppe der Farbstoffe nach Art oder Anzahl verschieden sind. In diesem Falle sieht man bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Farbstoffe die verschiedenen Absorptionsstreifen bei nicht zu großer Breite derselben getrennt. Auch bei gleichem Chromophor usw. treten manchmal durch gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Moll. Verschiebungen und andere Komplikationen auf. Änderung des Lösungsmittels kann die Lage und Form der Streifen ändern, ist aber oft ohne jeden Einfluß. Zusatz eines Reagens ändert nur dann die Form des Spektrums, wenn durch dasselbe der Farbstoff verändert wird, sonst höchstens die Lage und Intensitätsverhältnisse. Als ungültig erweist sich die Kundtsche Regel, der zufolge die Absorptionsstreifen um so mehr nach Rot wandern sollen, je größeres Brechungs- bzw. Dispersionsvermögen die Lsg. besitzt. (Von 542 untersuchten Stoffen folgen ihr nur 258.) Dagegen gibt es nur wenige Ausnahmen von dem in der Arbeit aufgestellten Satz, daß die Farbe der Farbstofflsg. und die Farbe des absorbierten Lichtes komplementär sind. Auch die Verschiebung der Streifen bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel erfolgt so, daß diese Beziehung erhalten bleibt. Einige Ausnahmen sind fast alle durch Fluorescenz zu erklären; in diesem Falle hat man eventuell Überlagerung der Absorptionsstreifen des die Fluorescenz erregenden Lichtes über das gewöhnliche Absorptionsspektrum. So hat die rot fluorescierende Lsg. von Nilblau A dem aufgestellten Satz entsprechend einen Absorptionsstreifen im Gelb, dazu aber noch einen im Rot. Fallen die Absorptionsstreifen verwandter wäss. Farbstofflsgg. zu nahe zusammen, so kann die verschiedene Verschiebung derselben in einem anderen Lösungsmittel oft zur Unterscheidung benutzt werden, namentlich in Äthyl- und Amylalkohol. Sind die Absorptionsstreifen zu wenig ausgeprägt, so lassen sie sich oft durch Zusatz von verd. Säure oder Alkali hervorrufen. Es wird noch auf die großen Vorteile der spektroskopischen Untersuchung der Farbstoffe hingewiesen, die auch für die Prüfung der Farben von Stoffen usw. brauchbar ist. Die beiden letzten Teile der Arbeit enthalten die Resultate der spektroskopischen Untersuchung der nach dem Erscheinen des zitierten Buches untersuchten Farbstoffe, und zwar zunächst der grünen und blauen, die in 6 bzw. 7 Untergruppen eingeteilt werden. Ausführliche Tabellen bringen für jeden einheitlichen Farbstoff die Angaben über Farbe und Absorption bei Lsg. in W., Äthyl- und Amylalkohol, sowie in Essigsäure (auch ev. bei Zusatz verd. HNO_3 und KOH). Im Anschluß daran werden auch wichtigere Farbstoffgemische behandelt. *Rau.*

W. Spring. Über die Durchlässigkeit der trüben Medien für X-Strahlen[1]). — Vf. untersuchte auf photographischem Wege mit negativem Resultat die Frage, ob Röntgenstrahlen eine der Absorption kurzwelligen Lichtes durch trübe Medien analoge Absorption erfahren. Die Frage wurde geprüft mit durch 0,0145 Proz. Mastix bzw. durch 0,4 Proz. S getrübtem W., ferner mit kolloidaler Gold- und Platinlsg. im Vergleich mit reinem W. bzw. W. + einer entsprechend dicken Schicht des festen Stoffes. *Rau.*

C. Bender. Brechungsexponenten normaler Salzlösungen[2]). — Im Anschluß an vorhergehende Arbeiten des Vfs. wird hier in ausführlichen Tabellen der Brechungsexponent von *Natriumchlorid* gegeben, und zwar für die Linien H_α, D, H_β und H_γ in der Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0 und 70° für $^1/_2$ normale, normale, 2-, 3-, 4- und 4,5fach normale Lsgg. Es zeigt sich, daß der Zusammenhang zwischen Brechungsexponent und Temperatur mit steigender Temperatur nahezu linear wird, ferner daß die durch H_γ-H_α gemessene Dispersion mit der Temperatur etwas abnimmt. Schließlich wird noch für die angegebenen Temperaturen und Konzz. die Molekularrefraktion berechnet; die erhaltenen Werte machen es wahrscheinlich, daß dieselbe mit der Konz. erst zu-, dann wieder abnimmt. *Rau.*

Edm. van Aubel. Über die Brechungsexponenten von Flüssigkeitsgemischen[3]). — Vf. prüft die von Leduc[4]) auch zur Berechnung der Brechungsexponenten von W.-A.-Gemischen benutzte und bestätigte Formel $(N-1)u = m(n-1)u + (1-m)(n'-1)u'$ an Mischungen von analogem Verhalten, und zwar an Aceton + W. und Anilin + Äthylalkohol. Er findet Abweichungen bis zu vier Einheiten der 4. Decimale bei ersteren, bis zu acht Einheiten derselben Stelle bei letzteren Gemischen und verweist noch auf ähnliche von Schütt[5]) bei Propylalkohol + Äthylenbromür gefundene Differenzen. *Rau.*

Edm. van Aubel. Über das Maxwellsche Gesetz $n^2 = K$ für einige stickstoffhaltige Verbindungen[6]). — Vf. benutzt die von R. Loewenherz, sowie Dufet für den Brechungsindex, sowie die von Schlundt[7]) für die D.C. gegebenen Zahlen für Nitromethan, Nitroäthan, Äthyl-, Propyl-, Isobutylnitrat, Diäthyl- und Dipropylamin, Aceto-, Propio-, Valer- und Capronitril zur Prüfung der Maxwellschen Beziehung und findet sie für keinen dieser Stoffe gültig. *Rau.*

Matthes. Quantitative Bestimmung wässeriger Lösungen mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer[8]). — Vf. beschreibt den App., bei dem ein an früheren App. angebrachtes, den Lichteintritt in die Fl. vermittelndes Prisma einer Konstruktion von Abbé weggelassen ist; der App. wird direkt in die zu untersuchende Fl. eingetaucht, ist aber durch Hilfsvorrichtungen auch zur Untersuchung von Tropfen und Fl. unter Luftausschluß geeignet. Bei direkter Verwendung erhielt Vf. den Brechungsindex leicht auf ± 4 Einheiten der 5. Decimale genau und findet die Bestimmung auf ± 1 Einheit dieser Stelle möglich. Eine Arbeit

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 908—943; Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 460—464. — [2]) Ann. Phys. [4] **8**, 109—122. — [3]) Compt. rend. **134**, 985—987. — [4]) Daselbst, S. 645. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **9**, 352; JB. f. 1892, S. 469. — [6]) Compt. rend. **134**, 1050—1052. — [7]) J. physic. Chemistry **5**, 503; JB. f. 1901, S. 81. — [8]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **5**, 1037—1043.

von Wagner soll für zahlreiche Verbb. die nötigen Zahlenangaben bringen, um den App. für eine schnell orientierende Vorprüfung der chemischen Reinheit dieser Verbb. bequem verwenden zu können. *Rau.*

P.-Th. Muller. Physiko-chemische Studien über den Oximidsäurecharakter. II. Optische Eigenschaften der Oximidocyanessigester [1]). — Vf. sucht durch Bestimmung der Molekularrefraktion und Vergleich derselben mit den theoretischen Werten über die Konstitution der Isonitrosoverb. zu entscheiden und andererseits die Frage zu beantworten, ob die gleichzeitige Anwesenheit zweier optisch-aktiver Gruppen eine gegenseitige Beeinflussung zur Folge hat. Die Bestimmung wurde für die Linien D, H_α, H_β und H_γ unter Benutzung der Formel Molekularrefraktion $= \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{1}{d}$ ausgeführt, und zwar für die (flüssigen) *Diäthyl-*, *Methyläthyl-*, *Dimethyl-* und *Äthylmethylester* der Oximidocyanessigsäure, ferner für die freien Säuren in wäss. Lsg. Von den Estern sind die zwei letzten,

$$\begin{array}{c}NC{-}C{-}COOCH_3\\ \Vert\\ NOCH_3\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c}NC{-}C{-}COOC_2H_5\\ \Vert\\ NOCH_3\end{array},$$

neu; ihre Darstellung ist der der beiden erstgenannten [2]) ganz analog. Die Versuche erwiesen die Ester und die Säuren als für sich und gegenseitig optisch-homolog, ergaben aber sowohl für die Ester als für die Säuren wesentlich größere Werte der Molekularrefraktion als die Rechnung aus den Atomrefraktionen nach Brühl. Die Abweichungen sind in beiden Fällen dieselben, können also bei den Säuren nicht durch das Lösungsmittel verursacht sein, was auch durch das durchaus regelmäßige Verhalten des *Acetoxims* in wäss. Lsg. gestützt wird. Den Grund für die Abweichung sucht Vf. nicht in der Unrichtigkeit der angenommenen Konstitution, sondern in einer gegenseitigen Einw. der beiden gleichzeitig anwesenden negativen Radikale CN und CO, vielleicht unter Mitwirkung der Doppelbindung zwischen C und N. *Rau.*

P.-Th. Muller. Physiko-chemische Studien über den Oximidsäurecharakter. III. Über die Natriumsalze der Isonitrosoderivate, neue Methode der Erkennung der Pseudosäuren [3]). — Vf. bestimmt die Molekularrefraktion der Na-Salze der *Isonitrosocyanessigester* in wäss. Lsg. und vergleicht sie mit den für die Ester selbst gefundenen Werten (vgl. voriges Referat). Der gefundene Unterschied ist viel größer als der berechnete. Daraus folgert Vf., daß das Radikal der nitrosen Säuren eine andere Konstitution wie das Na-Salz derselben hat, daß diese also nach Hantzsch Pseudosäuren sind. Es zeigt sich, daß die an sich farblosen Säuren in Lsg. leicht braun gefärbt sind; da auch die Salze braun sind, ist Braun als die Farbe des Anions zu betrachten und Vf. schlägt daher für die Na-Salze eine geschlossene Kette vor:

$$\begin{array}{l}NC{-}C{-}C{<}^{OC_2H_5}_{ONa}\\ \quad\ \Vert\ \ |\\ \quad\ N{-}O\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}NC{-}C{=}C{-}OC_2H_5\\ \qquad\ |\ \ {>}O\\ \qquad N{-}ONa\end{array}$$

Die Benutzung der Bestimmung der Molekularrefraktion erscheint Vf. allgemeiner anwendbar zur Erkennung von Pseudosäuren. *Rau.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1014—1019. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 519 u. 533; JB. f. 1894, S. 1196. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1019—1022.

P.-Th. Muller. Neue Methode zur Charakterisierung der Pseudosäuren[1]). — Die Ester der *Oximidocyanessigsäure* werden charakterisiert durch die Gegenwart der Gruppen =NOH und —CN. Die Leitfähigkeit ihrer Lsgg. entspricht der der Essigsäure. Sie lassen sich durch Phenolphtaleïn titrieren. Eine Hydrolyse ihrer Na-Salze läßt sich durch Leitfähigkeit und Gefrierpunkt nicht erkennen. Die wäss. Lsgg. sind farblos mit einem gelblichen Stich, die der Alkalisalze wie die festen Salze selbst gelb. Diese Lsgg. wurden auf ihre Lichtbrechung untersucht und die Resultate in Tabellen zusammengestellt, aus welchen Abweichungen der gemessenen Werte der Molekularrefraktion von den berechneten Werten hervorgehen. *Be.*

P.-Th. Muller. Über Pseudosäuren[2]). — Für die Neutralisation einer Säure durch Natron gilt die Formel $RH + NaOH = RNa + H_2O$. Bei Anwendung der Mischungsregel auf die Lsg. erhält man für die Molekularrefraktionen: Refraktion RNa — Refraktion RH = Refraktion NaOH — Refraktion H_2O = K. Der Wert dieser Konstanten liegt zwischen 1,5 und 1,6. Dieser Wert wurde für eine Reihe von Säuren von der Art der Essigsäure bestätigt. Für andere Säuren betrug er jedoch 3,5 bis 4. Diese Säuren gehören alle zur Kategorie der Pseudosäuren. Die Refraktion gibt also ein neues Charakteristikum für diese Körperklasse. *Be.*

F. F. Martens. Über die Dispersion der ultravioletten und sichtbaren Strahlen in Fluorit, Sylvin, Steinsalz, Quarz, Kalkspat und Diamant[3]). — Vf. bestimmt den Brechungsindex der angeführten Substanzen (Quarz und Kalkspat rechts und links drehend) für 41 Linien zwischen Al 185 $\mu\mu$ und K 768 $\mu\mu$, der von Diamant von $\lambda = 313$ an (Cd). Es wurden für die untersuchten Körper auch die Konstanten der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel berechnet. *Rau.*

F. J. Micheli. Einfluß der Temperatur auf die Dispersion der ultravioletten Strahlen im Steinsalz, Fluorit, Quarz und Kalkspat[4]). — Vf. bestimmt für 32 Wellenlängen zwischen Al 185 $\mu\mu$ und Cd 644 $\mu\mu$ für Prismen aus den genannten Substanzen die Änderung des Brechungsindex für zwei um etwa 75° auseinander gelegene Temperaturen. Er findet, daß ΔN (N bezogen auf Vakuum) mit abnehmender Wellenlänge immer rascher wächst, gleichviel, ob es im sichtbaren Spektrum positiv ist (Kalkspat) oder negativ (Fluorit, Quarz, Steinsalz). Im zweiten Fall ist also für eine bestimmte Wellenlänge $\Delta N = 0$. Die frühere Anschauung, daß die Größe der Änderung nur von der Dichte abhänge, ist zu verwerfen. *Rau.*

H. Konen. Ein Beitrag zur Kenntnis spektroskopischer Methoden[5]). — Gegenstand der Untersuchung war die Frage, ob die Spektren von Bogen-, Büschel- und Funkenentladungen sich ändern, wenn die Entladung in einer Flüssigkeit vor sich geht, in der Hoffnung, dabei für die Entstehung von Bandenspektren geeignete Bedingungen zu finden. Beim Bogen findet sich keine wesentliche Änderung der Spektren, höchstens eine Vermehrung der Schärfe der Linien; dagegen ist die

---

[1]) Compt. rend. **134**, 475—476. — [2]) Daselbst, S. 664—665. — [3]) Arch. ph. nat. [4] **14**, 105—118. — [4]) Daselbst [4] **13**, 217—243. — [5]) Ann. Phys. [4] **9**, 742—780.

Flüssigkeit und nicht das Elektrodenmetall, dessen Linien gar nicht auftreten, bei der Büschelentladung maßgebend. Bei gewöhnlichen Funken treten die Linien des Elektrodenmetalles auf, bei kondensierten Funken erhält man das normale Funkenspektrum, aber mit total geänderten Intensitätsverhältnissen, die für Fe, Al und Cu näher angegeben werden. Es sei noch aufmerksam gemacht auf die S. 756 ff. gegebene Übersicht über die verschiedenen Kohlenstoffspektren und ihre Entstehungsbedingungen. *Rau.*

A. Tschermak. Über spektrometrische Verwendung von Helium [1]). — Vf. empfiehlt zur Eichung von Spektralapp. die Verwendung von Geisslerröhren mit Heliumfüllung, da He über den größten Teil des Spektrums hin (mit Ausnahme des mittleren Grün) gleichmäßig verteilte sehr helle und scharfe Linien besitzt. *Rau.*

J. Norman Collie. Notiz über den Einfluß des Quecksilberdampfes auf das Heliumspektrum [2]). — Wird in eine Plückersche Röhre, die mit Helium von 2 bis 5 mm Druck gefüllt ist, allmählich Quecksilberdampf eingeführt, so verschwinden die rote, die blaue und die violette Linie und die gelbe wird schwächer. Zugleich tritt die orangefarbene Hg-Linie auf, die in Gemischen von Hg-Dampf mit anderen Gasen nicht erscheint. Bringt man in die Plückersche Röhre ein Glasrohr von 4 mm Durchmesser, so erscheint hier in dem verengten Teile neben den Hg-Linien nur die grüne He-Linie, was zur Erkennung kleiner Mengen He dienen kann. Das He-Spektrum besteht demnach aus zwei Gruppen von Linien, die der Einteilung von Runge und Paschen entsprechen. He ist kaum als ein Gemisch mehrerer Gase zu betrachten. *M.*

John Trowbridge. Spektra, die von der Dissoziation des Wasserdampfes herrühren, und das Auftreten dunkler Linien in Gasspektren [3]). — Durch Anwendung *sehr* starker Entladungen in Geisslerröhren erhält Vf., gleichviel ob der Gasinhalt Wasserstoff, Sauerstoff oder Luft ist, stets ein bestimmtes Spektrum, das er als Spektrum des dissoziierten Wasserdampfes betrachtet. Selbst in mit H gefüllten Röhren tritt unter diesen Umständen auch noch das Argonspektrum auf, wenn nur Spuren von Luft vorhanden sind. Läßt man sehr starke Funkenentladungen unter Wasser vor sich gehen, so zeigt das glänzende Funkenlicht ein kontinuierliches Spektrum, das auch in Geisslerröhren mit sorgfältig getrocknetem H neben dem erwähnten Spektrum auftritt. Vf. findet die Linien des „Wasserdampfspektrums" im Sonnenspektrum und schließt daraus auf die Ggw. von Sauerstoff auf der Sonne. Ein Teil der Linien jenes Spektrums erscheint auf der photographischen Platte umgekehrt. Vf. glaubt dies nicht durch Absorption erklären zu müssen, sondern nimmt eine „selektive photochemische Umkehrbarkeit" der Silbersalze in der photographischen Platte an. Über eine okulare Beobachtung des Spektrums ist nichts angegeben. *Rau.*

C. Fabry und A. Pérot. Messung von Wellenlängen in absolutem Maß; Sonnenspektrum und Eisenspektrum [4]). — Die Vff. messen mit Hilfe ihrer Interferenzmethode (Messung des Gangunterschiedes von an

---

[1]) Pflügers Archiv **88**, 95—97; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 6. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **71**, 25—27. — [3]) Sill. Amer. J. [4] **14**, 1—7; Phil. Mag. [6] **4**, 156—162. — [4]) Ann. chim. phys. [7] **25**, 98—139.

der Vorder- bzw. Rückseite einer zwischen planparallelen Glasplatten eingeschlossenen Luftplatte reflektierten Strahlen) eine Anzahl Eisen- und Sonnenlinien und schaffen so, da ihr App. die Genauigkeit aller absoluten Wellenlängenmessungen mit dem Gitter weit übertrifft, wohl die genauesten jetzt möglichen Wellenlängennormalen. Auch die Wellenlängen einiger Hg-, Zn-, Cu-, Ag-, Na- und Li-Linien werden angegeben. *Rau.*

A. M. Herbert. Einfluß der Anwesenheit von Wasserstoff auf die Stärke der Linien des Kohlenstoffspektrums[1]). — Es wird das Spektrum verschiedener Mischungen von CO_2, CO und Leuchtgas einerseits, mit H andererseits untersucht unter steter Erneuerung des Gases durch Vorbeiströmen an den Elektroden. Vf. findet bei 5 Proz. H gleiche Intensität der Linien H_α und *C* 658 $\mu\mu$; bei 50 Proz. H war die Linie *C* 658 $\mu\mu$ fast verschwunden, während die Helligkeit von *C* 427 $\mu\mu$ selbst bei 90° H merklich umgeändert war. *Rau.*

Ch. de Watteville. Über die Spektren der Flammen[2]). — Ein zusammenfassendes Referat hierüber siehe an anderer Stelle[3]). *Rau.*

Ernst Beckmann. Über Spektrallampen. IV[4]). — Vf. beschreibt eine Vorrichtung zur Reinigung der Flammengase bei Spektralversuchen (Filtrieren durch entfettete Watte), um die Verunreinigung der Laboratoriumsluft durch flammenfärbende Teilchen zu vermeiden. Weiter wird ein Zerstäuber aus Ebonit beschrieben. Vf. gibt jedoch dem einfachen Winkelzerstäuber der Inhalationsapp. den Vorzug und beschreibt eine für die Einführung von Salzstaub in die Flamme als sehr geeignet erprobte Form desselben. *Rau.*

Optische Drehung. Racemie.

Gösta Hartwall. Zur Kenntnis der optischen Doppelisomerie. Vorläufige Mitteilung[5]). — Durch 24stündiges Erhitzen auf 100° von je 1 Mol. Citraconsäureanhydrid und l-Borneol und fraktionierte Kristallisation aus Ligroin wurden die sauren Borneolester jener Säure dargestellt, ebenso die optischen Antipoden mit Hilfe von d-Borneol. Bei den ersteren ergab sich für den einen: wasserhelle Kristalle aus A., Smp. 150,5°, $[\alpha_D]^{17,5} = -39,97°$ ($p = 15,013$, D. = 0,8299 in absolutem A.); für den anderen, der in Ligroin ll. ist und daraus in vierseitigen Kristallen vom Smp. 82,5° kristallisiert: $[\alpha_D]^{22} = -43,44°$ ($p = 11,579$, D. = 0,8026 in absolutem A.). Für die Antipoden: a) Smp. 150,5°, $[\alpha_D]^{21,5} = +39,83°$ ($p = 14,998$, D. = 0,8273 in absolutem A.); b) Smp. 82,5°, $[\alpha_D]^{19,5} = +43,53°$ ($p = 15,015$, D. = 0,8299). Weiter wurden durch 48stündiges Erhitzen von je 1 Mol. Mesaconsäure und l-Borneol auf 135° und fraktionierte Kristallisation aus Ligroin zwei saure Ester der Mesaconsäure erhalten, jedoch nur einer in reinem Zustand. Für diesen — säulenförmige Kristalle, Smp. 116,5° — fand sich: $[\alpha_D]^{21} = -45,14°$ ($p = 15,042$, D. = 0,8295 in absolutem A.). *Rau.*

---

[1]) Phil. Mag. [6] **4**, 202—207; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 628. — [2]) Compt. rend. **135**, 1329—1332. — [3]) JB. f. 1904, S. 127. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 465—475; vgl. auch JB. f. 1901, S. 56. — [5]) Ber. **35**, 3399—3400.

B. H. J. Ter Braake. Die Anaëropolarimetrie [1]). — Gegenstand der Untersuchung ist die Bestimmung des Drehungsvermögens von $\left.\begin{array}{l}\textit{Mono}\\ \textit{Di}\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}\textit{natrium}\\ \textit{kalium}\end{array}\right\}$ *äthyltartrat* in alkoh. Lsg. Die außerordentlich leichte Zersetzbarkeit dieser Verbb. unter dem Einfluß von O und H_2O machte besondere Vorsichtsmaßregeln nötig. Das in einem luftdichten Silbercylinder in H-atm. abgewogene Na oder K wurde (alles in H-atm.) in absolutem A. gelöst und die nötige Menge Weinsäureester ohne Berührung der Lsg. mit Luft zugegeben, darauf ebenso die Überführung in das vorher mit H ausgespülte, von einem Wassermantel umgebene Beobachtungsrohr vollzogen. (Vf. nennt den ganzen App. *Anaëropolarimeter.*) Die untersuchten Körper erweisen sich als links drehend im Widerspruch mit der Regel von Guye; das Drehungsvermögen wächst mit der Konz. und nimmt mit der Temperatur ab. Es ändert sich auch bei konstanter Temperatur und Konz. mit der Zeit infolge der Bildung eines Gemisches der $\left.\begin{array}{l}\text{Mono}\\ \text{Di}\end{array}\right\}\left.\begin{array}{l}\text{natrium}\\ \text{kalium}\end{array}\right\}$ äthylmesotartrate und -racemate. Das Mononatriumäthyltartrat setzt sich dabei zum größten Teil in Mesotartrat um. Bei der *Darstellung* der Präparate fand keine Bildung von Stereoisomeren statt. *Rau.*

J. Minguin und E. Grégoire de Bollemont. Über die Änderung des Drehungsvermögens bei den Estern des beständigen l-Borneols [2]). — Die Vff. untersuchen den Einfluß der Substitution von Radikalen für den Wasserstoff der OH-Gruppe auf das Drehungsvermögen an einer Reihe von l-Borneolestern, die größtenteils neu dargestellt wurden. Folgende Tabelle gibt die Resultate.

	Mol.-Gew.	Siedepunkt	In 25 ccm absolutem A. gelöstes Gewicht entsprech. 1/4 Mol. in 1000 ccm	α_D
Borneol	154	—	1,9000	— 38,09
Bornylformiat	182	215	1,1375	— 49
Bornylacetat	196	223	1,2250	— 45,5
Bornylpropionat	210	235	1,3125	— 42,8
Bornylbutyrat	224	246—247	1,4000	— 40,01
Bornylisobutyrat	224	242—244	1,4000	— 40,01
Bornylmonochloracetat	230,5	263	1,4406	— 39,6
Bornylvalerianat	238	263	1,4875	— 37,4
Bornyldichloracetat	265	269—270	1,6562	— 29,6
Bornylmonobromacetat	275	265	1,7187	— 30,5
Bornyl-α-monobrompropionat	289	271—273	1,8062	— 26,8
Bornyltrichloracetat	299,5	276—277	1,8718	— 25,7
Bornyl-α-monobromisobutyrat	303	150_{19}	1,8937	— 27,5
Bornyl-α-monobromobutyrat	303	168_{19}	1,8938	— 26,4
Bornyltrichlorbutyrat	327,5	195_{19}	2,0468	— 20,5
Bornyllaurat	336	250_{40}	2,1000	— 27,7
Bornyl-αα-dibromopropionat	368	190_{20}	2,3000	— 20,2
Bornyltribromacetat	433	Schmelzp. 61	2,7062	— 19,03

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 155—186. — [2]) Compt. rend. 134, 608—610; Bull. soc. chim. [3] 27, 593—598.

Diese Verbb. sind mit Ausnahme des kristallinischen Bornyltribromacetats farblose, ölige Fll., zum Teil nur durch Dest. im Vakuum zu erhalten. Bemerkenswert ist, daß in den homologen Reihen, z. B. bei den sieben Gliedern der Reihe vom -formiat zum -laurat, das Drehungsvermögen dem Mol.-Gew. angenähert umgekehrt proportional ist. *Rau.*

Chr. Winther. Die Rotationsdispersion der spontan aktiven Körper[1]. — Vf. studiert die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge und Temperatur beim Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropyltartrat (ungelöst), ferner an Weinsäure, Äpfelsäure und weinsaurem Natriumkalium in wäss., Weinsäure auch in alkoh. Lsg. Die Drehung wird für 5 Spektralfarben und 5 Temperaturen zwischen 50 und 90° bestimmt. Die drei weinsauren Ester zeigen anomale Dispersion (erste Beobachtung einer solchen für ungelöste Stoffe!) bei starker Abhängigkeit derselben von der Temperatur. Sie erreichen die maximale Drehung für alle 5 Farben nahe bei derselben Temperatur 149°. Die Drehung ist darstellbar durch $[\alpha] = a - b\,(t - 149)^2$ oder mit Berücksichtigung der Abhängigkeit der Größen a und b von der Wellenlänge durch

$$[\alpha] = \frac{c - d\,.\,\lambda}{\lambda - e}\left[\frac{f\,.\,\lambda - g}{\lambda - h} - (t - 149)^2\right].$$

Diese Formel gibt bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung wie die von Cauchi-Boltzmann. — Die Untersuchung von Wein- und Äpfelsäure ergibt, daß deren Dispersion in *reinem Zustande* immer, in *Lsg.* bei Temperatur unter 30° normal ist, bei größerer Erwärmung oder bei Verdünnung anormal wird, bis schließlich das Maximum bei noch höheren Temperaturen oder größeren Verdünnungen ins Ultraviolett rückt. Die bisherigen Beobachtungen zusammen mit denen des Vfs. deuten auf die Existenz zweier großer Gruppen: solcher mit normaler Dispersion und *kleiner* Änderung der spez. Drehung mit Temperatur und Konz. einerseits, und solcher mit anormaler Dispersion und viel höheren Werten dieser Variation andererseits. Mit den vielen bekannten Beispielen, die der ersten Gruppe angehören würden, stimmt das vom Vf. untersuchte K-Na-Tartrat. — Vf. bezeichnet als „*rationelle Temperatur*“ für einen Vergleich des Drehungsvermögens der verschiedenen Stoffe die von 149° an gerechnete (siehe oben), „als rationelle spez. Drehung“ für eine bestimmte Wellenlänge den Unterschied zwischen der maximalen Drehung und derjenigen für diese Wellenlänge, als „rationellen Dispersionskoëffizienten“ den Quotienten aus den rationellen Drehungen bei verschiedenen Wellenlängen. Die rationelle Drehung findet sich bei den untersuchten Körpern proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur; der rationelle Dispersionskoëffizient ist von der Temperatur unabhängig und in der homologen Reihe von Estern anscheinend konstant. *Rau.*

T. S. Patterson. Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. Teil III: *Einfluß von Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen auf die Drehung des Weinsäureäthylesters*[2]. Teil IV: *Einfluß von Naphtalin auf die Drehung des Weinsäureäthylesters*[3]. — III. Die Untersuchung in Benzol ergab

[1] Zeitschr. physik. Chem. **41**, 161—212. — [2] Chem. Soc. J. **81**, 1097—1133. — [3] Daselbst, S. 1134—1140; vgl. JB. f. 1901, S. 61 f.

eine Verminderung der Drehung von 7,76° (reiner Ester) auf 6,17° (50%ige Lsg.), dann bei steigender Verdünnung wieder eine Zunahme zu einem Maximum (6,75° bei 12%iger Lsg.), darauf dauernd Abnahme. Die übrigen Lösungsmittel zeigen größeren in der obigen Reihenfolge wachsenden Einfluß. Dabei verhalten sich Toluol, o- und m-Xylol wie Bzl., während bei den beiden letzten die den Zusammenhang zwischen Konz. und Drehung gebende Kurve kein Maximum und Minimum, sondern nur einen Wendepunkt aufweist. Weiter werden die Kurven für die Änderung des mol. Lösungsvol. mit der Konz. gezeichnet. Die Reihenfolge dieser Kurven für die angeführten Lösungsmittel stimmt nicht so gut wie bei den monohydrischen Alkoholen mit der Annahme, daß größere Beeinflussung der Drehung mit geringerem mol. Lösungsvol. zusammenfällt. Dagegen bestätigt sich die Erwartung, daß das mol. Lösungsvol. in allen Fällen größer ist als das Mol.-Vol. und daß das mol. Lösungsvol. bei großen Verdünnungen, wo eine rasche Abnahme der Drehung erfolgt, rasch zunimmt. Auch wird gefunden, daß wie bei den erwähnten Alkoholen mit abnehmender Verdampfungswärme (also abnehmendem inneren Druck) das mol. Lösungsvol. wächst; ferner, daß gleichzeitig die Kapillaritätskonstante und der Brechungsindex abnehmen, während ein Parallelismus mit der Dissoziationskonstanten sich nur bei jenen Alkoholen zeigt. Eine Reihe von Mol.-Gew.-Bestst. bestätigt die Folgerung von Purdie und Barbour[1]), daß Komplexität der Moll. der gelösten aktiven Substanz nicht die Ursache der Änderung des Drehungsvermögens sein kann. — IV. In Naphtalin zeigt sich eine beträchtliche Steigerung des Drehungsvermögens, z. B. in 10%iger Lsg. auf das Dreifache des ursprünglichen Wertes. Hierin, wie auch in dem Verhalten der Drehung bei verschiedenen Temperaturen zeigt Naphtalin eine bemerkenswerte Analogie mit Wasser. *Rau.*

Guy Maurice Wilcox. Notiz über das optische Drehungsvermögen von in Aminen gelöstem Rohrzucker[2]). — Vf. hat früher[3]) beobachtet, daß Rohrzucker, in Pyridin gelöst, viel höheres Drehungsvermögen besitzt als in wäss. Lsg. Er findet nun, daß derselbe in noch höherem Maße in Allyl-, Amyl- und Isopropylamin löslich ist (namentlich im ersten) und auch in diesen Lösungsmitteln, ferner auch in 25%iger NH_3-Lsg. größeres (mit der Konz. stark abnehmendes) α_D zeigt als in Wasser, jedoch kleineres als in Pyridin. Durch Erhitzen getrockneter Zucker gab dieselbe Drehung wie über H_2SO_4 getrockneter. *Rau.*

H. Itzig. Über die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat[4]). — Vf. wiederholt seine Versuche[5]) über den angeführten Punkt auf eine Arbeit von Klason und Köhler[6]) hin und findet nun für das Maximum der Drehung nahe denselben Wert wie diese. Aus diesem Resultat folgt, daß die von Vf. und Rosenheim aufgestellte Regel anscheinend nur für konz. Lsgg. streng gültig ist. Andererseits glaubt Vf. nicht, daß die vorhandenen Beobachtungen ausreichen, zwischen den von Delafontaine bzw.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1901, S. 61. — [2]) J. physic. Chemistry 6, 339—342. — [3]) Daselbst 5, 587; JB. f. 1901, S. 61. — [4]) Ber. 35, 690—692. — [5]) Ber. 34, 1372; JB. f. 1901, S. 63. — [6]) Ber. 34, 3946; JB. f. 1901, S. 63.

Klason aufgestellten Formeln für das NH_4-Paramolybdat, $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$ bzw. $(NH_4)_3 H_3 Mo_6O_{12} + (NH_4)_2 Mo_3 O_{12}$, zu entscheiden, und will daher die Frage durch Hinzunahme von Leitfähigkeitsbestimmungen weiter verfolgen. *Rau.*

Georg Gerald Henderson und David Prentice. Der Einfluß gewisser saurer Oxyde auf die spezifische Drehung von Milchsäure und Natriumlactat[1]). — Nachdem die Darstellung von *Arsen-* und *Antimonlactaten* durch Auflösen von As- bzw. Sb-Oxyd in heißen wäss. Lsgg. verschiedener Metallactate mißlungen ist, suchen die Vff. die Bildung solcher Verbb. durch Beobachtung der Änderung des Drehungsvermögens durch den (an sich ja inaktiven) Oxydzusatz nachzuweisen. In der Tat finden sich bei Auflösung von As-Oxyd in K-Lactat eine Steigerung der spez. Drehung des letzteren und ein Maximum dann, wenn die Lsg. 1 Mol. As_4O_6 auf 4 Moll. $C_3H_5O_3K$ enthielt, entsprechend der Bildung einer Verb. $CH_3 . CHO(AsO) . CO_2K$. — Auflösung von Borsäure in K-Lactatlsg. vermindert die Rechtsdrehung desselben und ruft schließlich starke Linksdrehung hervor, wenn das Mischungsverhältnis einer Verb. $CH_3 . CHOBoCO_2K$ entspricht. — Sb-Oxyd ist in K-Lactatlsg. ganz unl. *Rau.*

M. A. Reychler. Die Stereochemie des Stickstoffs[2]). — Vf. teilt die Ansicht anderer, daß die Wertigkeiten des dreiwertigen N in einer Ebene liegen, glaubt aber, daß die Distanzen zwischen dem N und den sättigenden Atomen und Radikalen ebenso wie die Winkel zwischen diesen Strecken einander nicht gleich, sondern zu einem gewissen Grade durch die Natur dieser Atome und Radikale bestimmt sind. Dieselbe Anschauung vertritt Vf. für den fünfwertigen N; er vereinigt den Vorschlag von Bischoff für die Struktur bei der Rk. $RJ + NP_3$ (wobei P gleiche oder verschiedene Radikale, auch H bedeuten kann):

$$J-\overset{P}{\underset{R}{|}}<^{P}_{P} \quad \text{und die weitere Möglichkeit} \quad R-\overset{P}{\underset{J}{|}}<^{P}_{P},$$

indem er die Gleichheit der Winkel JNP und JNR im zweiten Schema fallen läßt. Nimmt man noch die Distanzen NJ, NP, NR abhängig an von verschiedenen Kräften des zentralen N auf die verschiedenen Atome und Radikale, so kann man diese Struktur als Typus der mehr oder weniger substituierten NH_4-Salze betrachten. Es erklärt sich auch leicht, daß die Rkk. Diäthylamin + Methyljodid und Äthylmethylamin + Äthyljodid und ebenso auch Benzylmethylphenylamin + Allyljodid und Allylmethylphenylamin + Benzyljodid identische Verbb. ergeben. — Vf. gibt noch eine Anleitung, alle möglichen Strukturen der substituierten NH_4-Salze zu finden, sowie einige Beispiele dazu. *Rau.*

M. A. Reychler. Die Stereochemie des Stickstoffs und das Drehungsvermögen des Methyläthyl-β-naphtylamin-d-camphersulfonats[3]). — Vf. sucht die nach Analogie der tetrasubstituierten NH_4-Salze bei den trisubstituierten zu erwartende Spaltung in optische Isomere an der genannten Substanz nachzuweisen. Aus der gefundenen Abwesenheit

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 658—663. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 974—979. — [3]) Daselbst, S. 979—982.

einer Spaltung schließt Vf. auf Verschiedenheit der Konstitution des Typus NRR′R″HJ und der wirklichen tetrasubstituierten NH_4-Salze. *Rau.*

G. Bruni und M. Padoa. Über die Existenz racemischer Körper in Lösung. Vorläufige Mitteilung[1]). — Um festzustellen, ob racemische Moll. undissoziiert in Lsg. existieren können, wurden Molekulargrößen racemischer Körper bestimmt. Die Messungen geschahen nach der kryoskopischen Methode, als Lösungsmittel wurden Bzl., p-Xylol, Acetylenbromid und Bromoform verwandt. Stets wurde ein starker Überschuß einer Komponente angewandt, um den Zerfall des racemischen Körpers zurückzudrängen. Vff. untersuchten die Dimethylester der Diacetylwein- und -traubensäure. In Äthylenbromid hat der aktive Weinsäureester, $(C_{10}H_{14}O_8)$, das Mol.-Gew. 269 bis 301, die racemische Verb. 293 bis 333. Das Mol.-Gew. der aktiven Verb. nahm mit der Konz. zu, während das der racemischen, infolge des dann geringeren Einflusses der zugesetzten aktiven Komponente, mit wachsender Konz. abnahm. Es scheint also deutlich erwiesen, daß racemische Körper in Lsg. bestehen. *Be.*

William Henry Perkin sen. Die magnetische Drehung einiger polyhydrischer Alkohole, Hexosen und Disaccharosen[2]). — Gegenstand der Arbeit ist die Erklärung der *Bi-* oder *Multiration* der Zucker mit Hilfe des Vergleichs beobachteter und berechneter Werte der magnetischen Drehung. Die Grundlage bildet die Bestimmung dieser Größe für einige mehrwertige Alkohole; sie ergibt eine Abnahme des Einflusses der successiven OH-Gruppen auf die Drehung, der von der siebenten OH-Gruppe an unmerklich wird. Die auf Grund der für die Alkohole gefundenen Werte der magnetischen Drehung berechneten Werte dieser Größe für *Glucose* und *Fructose* ergeben sich wesentlich kleiner als die — nach Ablauf aller Änderungen — beobachteten. Vf. zeigt, daß die von E. Fischer für die Erklärung der Birotation vorgeschlagene Hypothese einer Hydration einen *größeren* Wert der Drehung als den beobachteten ergeben müßte, diese Erklärungsweise steht also im Widerspruch mit obigem Ergebnis. Dagegen ist die Richtung der Abweichung im Einklang mit der von Lowry für die Lsgg. von Glucose und Fructose vermuteten mehr oder weniger vollständigen isomeren Umlagerung von CHO.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH in

$$\underbrace{\text{CHOH.CHOH.COH}}_{\text{O}}\text{.CH}_2\text{.CHOH.CH}_2\text{OH}$$

bzw. der Fructose in

$$\text{CH}_2\text{OH.}\underbrace{\text{COH.CHOH.CHOH.CH}}_{\text{O}}\text{.CH}_2\text{OH.}$$

Dies zeigt der Vergleich der berechneten und beobachteten Drehung bei Körpern, für die eine ähnliche Struktur sichergestellt ist, wie Äthylenoxyd, Butyro- und Valerolacton. — Bei *Galactose* würde man entsprechend einer kleineren Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung als bei Glucose und Fructose diese Umwandlung nur in geringerem Maße anzunehmen haben. — Bei *Saccharose* ergibt die Annahme eines

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, 212—221; Gazz. chim. ital. 32, I, 503—509. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 177—189.

Aufbaues aus β-Glucose und β-Fructose [entsprechend E. Fischer[1])] gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung der magnetischen Drehung. Dieselbe Methode macht es wahrscheinlich, daß *Maltose* sich von je einem Mol. α- und β-Glucose ableitet, ferner Lactose von α-Glucose und β-Galactose (ebenfalls entsprechend E. Fischer, l. c.), deren α-Bestandteil in Lsg. durch mehr oder weniger vollständigen Übergang in die β-Modifikation die Birotation hervorruft. *Rau.*

William Henry Perkin sen. Magnetische Rotation von Ringverbindungen. Campher, Limonen, Camphen, Pinen und einige ihrer Derivate[2]). — Die magnetische Drehung ist, wie früher gefunden, um einen nahe konstanten Betrag kleiner für die gesättigten Verbb. der aliphatischen Reihe wie für die entsprechenden ungesättigten. Es zeigt sich, daß dasselbe gilt für geschlossene Ketten gegenüber den entsprechenden offenen. Es ergibt sich der Einfluß der Ringbildung auf die Größe der magnetischen Drehung bei Kohlenwasserstoffen zu — 0,98, bei Monochlorsubstitutionsprodd., Ketonen, Säuren und Estern zu — 0,60, bei disubstituierten Prodd. von ringförmigen Kohlenwasserstoffen, die Chlor enthalten, zu — 0,50. Vf. untersucht nun weiter den Einfluß der Bildung eines Doppel- oder Brückenringes. Von den Resultaten erscheint bemerkenswert: *Campher* nnd *Borneol* zeigen eine gegenüber der für die entsprechend gesättigten offenen Verbb. (Ketone) berechneten um 1,29 kleinere magnetische Drehung, also ungefähr das Doppelte der für die einfache Ringbildung gefundenen Differenz. Bei *Pinen* ergab sich trotz der Isomerie mit *Camphen* ein kleiner Unterschied der magnetischen Drehung, wohl herrührend von dem etwas verschiedenen Charakter des Doppelringes in beiden Fällen. — Chlor- und Bromsubstitution bei Campher ergibt für die erste Substitution einen viel größeren, bei der zweiten immer noch einen größeren, bei der dritten denselben Einfluß auf die magnetische Drehung wie bei den entsprechenden Substitutionen in der entsprechenden offenen Verb. — Die magnetische Drehung von *α-Nitrocampher* ist um 1,0 kleiner als die von ψ-Nitrocampher (Weg zur Unterscheidung zweier Nitroverbb., wie diese !). — Für *ψ-Nitrocampher* findet sich dieselbe magnetische Drehung wie für das isomere *Camphoryloxim*, was für jenen die Formel

$$C_{10}H_{14}\Big\langle\begin{matrix} C\Big\langle\begin{matrix}NOH\\ |\\ O\end{matrix} \\ | \\ CO\end{matrix} \quad \text{gegenüber} \quad C_{10}H_{14}\Big\langle\begin{matrix} C:NOOH \\ | \\ CO\end{matrix}$$

stützt. — Das Resultat der Bestimmung der magnetischen Drehung ist im Einklang mit der Anschauung, daß *Pinenhydrochlorid* identisch mit Bornylchlorid, also nicht als Derivat des Pinens zu betrachten ist. — Für die meisten der untersuchten Verbb. wurde auch die Mol.-Refraktion bestimmt. Sie ergab sich meist kleiner als der theoretische Wert; die Abweichungen zeigen nicht durchweg Analogie mit den Ergebnissen der Drehungsbestimmung. Als Lösungmittel für fast alle Campherverbb. diente Äthylenchlorid. *Rau.*

---

[1]) Ber. 26, 2405; JB. f. 1893, S. 862. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 292—318.

Luminescenz. Photochemie. Photographie.

Henry E. Armstrong. Die den chemischen Umsatz und die elektrische Leitung in Gasen bestimmenden Bedingungen und über die Phänomene der Luminescenz [1]). — Ausgehend von den sehr exakten Versuchen Bakers [2]), die zeigen, daß absolut trockenes, reines Knallgas selbst bei 1000° in Ggw. von Silber nicht reagiert, vertritt Vf. die Ansicht, daß reine, gasförmige Stoffe überhaupt nicht reagieren. Er ist ferner der Ansicht, daß reine Gase vollständige Dielektrika sind, und daß der Durchgang elektrischer Entladungen durch Gase nur bei Ggw. irgend einer elektrolytischen Verunreinigung stattfinden kann. Die bei Entladungen in Vakuumröhren auftretenden Phänomene werden sekundären, durch ganz geringe Verunreinigungen hervorgerufenen Rkk. zugeschrieben. Die Ursache für die glänzende Luminescenz des elektrischen Lichtbogens wird in der Wiedervereinigung der aus dem Kohlenstoffmol. beim Stromdurchgang entstandenen Atome gesehen. Ähnlich wird die starke Leuchtkraft des Auerstrumpfes erklärt. Das als Katalysator wirkende Cer geht durch Aufnahme von Sauerstoff in ein höheres Oxyd über, das durch das Leuchtgas wieder red. wird; in dem „oscillatorischen Vorgange" abwechselnder Oxydation und Reduktion wird direkt die Ursache der Luminescenz gesehen. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die Radioaktivität in ihren Ursachen und Wirkungen auf rein chemische Vorgänge und ihre Begleiterscheinungen zurückzuführen. Die Untersuchungen über die Ionisation der Luft scheinen dem Vf. nicht exakt genug; er nimmt als Ursache für die Leitfähigkeit der Luft geringe elektrolytische Verunreinigungen an. *Wö.*

Alex. de Hemptinne. Über die Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen [3]). — Unterwirft man ein Gas der Einw. elektrischer Schwingungen, so wird es bei einem Drucke p leuchtend. Unter dem Einflusse von Röntgenstrahlen ist der Druck ein anderer, p', und wächst mit dem Mol.-Gew. des Gases. Auch die radioaktiven Stoffe vermögen Gase, welche der Einw. elektrischer Schwingungen ausgesetzt sind, leuchtend zu machen. In Ggw. von radioaktiver Substanz begann das Gas z. B. bei 44 mm Druck zu leuchten, in Abwesenheit des Stoffes aber bei 33 mm. *M.*

L. Graetz. Über eigentümliche Strahlungserscheinungen [4]). — Vf. glaubt im Gegensatz zu J. W. Russell, daß die selbst durch gewisse feste und flüssige Körper hindurchgehende Wirkung von *Wasserstoffsuperoxyd* auf die photographische Platte den Charakter einer Strahlung besitzt, da sie auch durch Metallfolien nicht gehindert und durch Fortblasen des H_2O_2-Dampfes nicht beeinflußt wird. Besonders auffallend ist folgende, in ihrer ursprünglichen Form von Branco herrührende Beobachtung: Ist die Schicht einer horizontalen photographischen Platte darunter befindlichem H_2O_2 zugekehrt, so wird ein oben auf der Glasseite liegendes Metallstück abgebildet, obwohl die empfindliche Schicht sich zwischen ihm und dem H_2O_2 befindet. Unterlegen von mit Fll.

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 99—109. — [2]) Chem. Soc. Proc. 1902, S. 40. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 101—102; vgl. auch JB. f. 1901, S. 65. — [4]) Physik. Zeitschr. 4, 160—161.

getränktem Papier unter das Metall erhöht die Deutlichkeit des photographischen Eindruckes und holt einen solchen auch beim Auflegen nicht metallischer Körper heraus. Vf. hält diese Schwärzungen für Thermophotographien, hervorgerufen durch eine außerordentliche Abhängigkeit der von ihm angenommenen H_2O_2-Strahlung von der Temperatur. *Rau.*

H. Lehmann. Zur Demonstration der Fluorescenz[1]). — Vf. kombiniert ein Filter, das einen fluorescierenden Farbstoff enthält, mit einem zweiten, das die Farbe des Fluorescenzlichtes des ersten absorbiert, z. B. Rhodamin mit Brillantgrün. Man sieht dann Licht verschiedener Farbe je nach der Reihenfolge, in der die Filter von weißem Licht durchsetzt werden. *Rau.*

Henri Dufour. Unsichtbare Fluorescenz[2]). — Durch ein weites Glasrohr, in dem sich (in ein Röhrchen eingeschlossen) ein Radiumpräparat befindet, wird Luft gesaugt; diese trifft auf eine vor den direkten Strahlen des Präparats geschützte Kassette. Die Schwärzung der darin befindlichen photographischen Platte beim Entwickeln bewies, daß die am Ra-Salz vorbeigeströmte Luft selbst radioaktiv geworden war. Vf. findet, daß Glas, welches von Ra-Strahlen getroffen wird, wenn es auf einer photographischen Platte liegt, auf dieselbe einwirkt. Diese Schwärzung überlagert die durch die Strahlen direkt erzeugte. Vf. schließt daraus auf eine von den Ra-Strahlen hervorgerufene unsichtbare Fluorescenz. Die Wirkung ist besonders stark bei sogenanntem Faradayglas und Flußspat, geringer bei Didymglas und Kalkspat, sehr schwach bei Quarz. *Rau.*

Ch. Féry. Wärme- und Lichtstrahlung einiger Oxyde[3]). — Vf. untersucht bei Retortenkohle, Chromoxyd, Platin, Kalk, Magnesia, Zr-, La-, Th- und Ceroxyd sowohl die gesamte Wärmestrahlung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, als auch die Lichtstrahlung für eine bestimmte Wellenlänge. Erstere Messungen stimmen sehr gut mit dem Stefanschen Gesetz, wonach die Gesamtstrahlung proportional der 4. Potenz der absoluten Temperatur ist (streng für schwarze Körper), ebenso die Messung der Lichtemission mit der W. Wienschen Spektralgleichung. Bemerkenswert ist, daß die Strahlung der Oxyde große Unterschiede zeigt, je nachdem sie sich in der Oxydations- oder Reduktionsflamme befinden, ferner die außerordentlich verschiedene Größe ihres Emissionsvermögens. Von den untersuchten Oxyden hat Th-Oxyd das kleinste, Ceroxyd das größte (10 fache) Strahlungsvermögen (beides in der Reduktionsflamme). Darauf gründet Vf. eine Erklärung des *Auerstrumpfes*, bei dem bekanntlich die beste Wirkung durch etwa 1 Proz. Cer auf 99 Proz. Thoroxyd erzielt wird. Wesentlich wäre danach die bei der geringen Menge und feinen Verteilung äußerst große Oberfläche des Cer, die es ermöglicht, dasselbe auf viel höhere Temperatur zu bringen, als wenn mehr Cer vorhanden wäre. Dem Th kommt dann nur die Rolle des Trägers des Cer zu, für die es durch sein geringes Emissionsvermögen besonders geeignet erscheint. Die Annäherung der Cer-Strahlung an die eines schwarzen Körpers bei steigender Tem-

---

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 964—966. — [2]) Arch. ph. nat. [4] 13, 537—549. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 27, 433—548.

peratur führt den Vf. zu der Ansicht, daß es sich beim Auerbrenner um reine Temperaturstrahlung handelt. *Rau.*

Giacomo Ciamician und Paolo Silber. Chemische Wirkungen des Lichtes. I. Abhandlung [1]). — Bereits nach anderer Quelle besprochen [2]). *H. D.*

Giacomo Ciamician und Paolo Silber. Chemische Wirkungen des Lichtes. II. Abhandlung [3]). — Bereits früher besprochen [4]). *H. D.*

Giacomo Ciamician und Paolo Silber. Chemische Wirkungen des Lichtes. III. Abhandlung [5]). — Wie in den vorhergehenden Arbeiten wurden viele organische Stoffe der Wirkung der Sommersonne ausgesetzt. Es wurden verschiedene Regionen des Spektrums gesondert untersucht. Die Gemische befanden sich in zugeschmolzenen Röhren, die, von gefärbten Lsgg. umgeben, im Sonnenlicht standen. Als absorbierende Fll. benutzten Vff. Fluoresceïn in A., welches die brechbareren Teile des Spektrums bis $\lambda = 510$ zurückhält. Setzt man dieser Lsg. noch Enzianviolett zu, so erstreckt sich die Absorption bis $\lambda = 620$, doch geht die Fraunhofersche Linie *E* schwach hindurch; 10 Proz. $COCl_2$ in alkoh. Lsg. läßt die brechbareren Strahlen bis $\lambda = 480$ und zwei Streifen, im Grün bei $\lambda = 560$ und im Rot bei $\lambda = 770$ passieren. Um das Gesamtresultat dieser und der folgenden Mitteilungen vorwegzunehmen: Sämtliche Rkk. finden fast ausschließlich unter dem Einflusse der brechbarsten Strahlen statt, wohingegen Rot wirkungslos ist oder nur sehr schwach wirkt. Daraus folgt, daß die Rkk. nicht auf Wärmewirkung, sondern auf photochemische Effekte zurückzuführen sind (vgl. Wildermann, S. 101). — Die Einzelheiten der III. Mitteilung sind: *Nitrobenzol*, 30 g in 100 ccm absolutem A., ergab einen Umsatz von etwa 15 Proz.; Vff. fanden nach Entfernung des unzers. Nitrobenzols: *Chinaldin*, von dem das Pt-Salz (Smp. 229°) und das Au-Salz (Smp. 155°) hergestellt wurden; *Anilin* in kleinen Mengen, das beim Kochen mit Acetanhydrid *Acetanilid* ergab, sowie eine weitere Verb. vom Smp. 174°; in der Mutterlauge blieb eine Base, deren Pikrat bei 168° schmolz. Im regenerierten Nitrobenzol ließ sich noch ein Aldehyd nachweisen. Wahrscheinlich entsteht zuerst Anilin und *Acetaldehyd*, die durch Kondensation und andere Rkk. das Chinaldin und die anderen Prodd. erzeugen. — *o*- und *p-Nitrotoluol*, 10 g in 50 ccm A., gaben 0,5 g *m-Nitrotoluol* und 1,1 g Chlorhydrate; daraus wurden *Methylchinaldin* und *m-Toluidin* abgeschieden; das Pt-Salz des ersteren zers. sich bei 260°. — *o*- und *m-Dinitrobenzol*, sowie die drei *Nitraniline* und *Nitronaphtalin* ergaben braune Substanzen, aber darin keine basischen Prodd. — *o-Nitropiperonal* in Bzl.-Lsg. gab *o-Nitrosopiperonylsäure*, $C_6H_2(O_2CH_2)NOCOOH$, gelbe Nadeln vom Smp. 160 bis 165°. *o-Nitrozimtaldehyd* erleidet im Lichte keine Veränderung, ebenso *o-Nitrosobenzoësäure*. — *o-Nitrobenzaldehyd* in Bzl. gab *Nitrosobenzoësäure*. — Ein Gemenge mehrerer Substanzen gab der in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. befindliche Nitrobenzaldehyd, sowie auch der *Nitrosobenzoësäureäthylester*; daraus ließen sich isolieren: vor-

[1]) Gazz. chim. ital. 32, I, 218—245. — [2]) Ber. 34, 1530—1543; Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 92; JB. f. 1901, S. 1285. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 10, I, 228; Ber. 34, 2040. — [4]) JB. f. 1901, S. 1340. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, I, 277—284; Ber. 35, 1992—2000.

zugsweise *o-Azoxybenzoldicarbonsäurediäthylester* und *Nitrobenzoësäureäthylester*, ferner *Azoxybenzoldicarbonsäure* und *Anthranilsäureester*, letzterer unsicher. Wahrscheinlich handelt es sich hier um wechselseitige Oxydation und Reduktion, Prozesse, die häufig unter der Wirkung des Lichtes zu beobachten sind. Das Schema der letzten Rk. dürfte sein:

$$C_6H_4NO_2CHO \rightarrow C_6H_4NO_2CHOHOC_2H_5 \rightarrow C_6H_4NOCO_2C_2H_5$$

$$C_6H_4NOCO_2C_2H_5 \begin{array}{l} \nearrow C_6H_4NO_2CO_2C_2H_5 \\ \searrow (C_6H_4CO_2C_2H_5)_2N_2O. \end{array}$$

H. D.

Giacomo Ciamician und Paolo Silber. Chemische Lichtwirkungen. IV. Abhandlung [1]). — Hier wurden hauptsächlich die Wirkungen der einzelnen Schichten des Spektrums beobachtet. Besonders verschieden wirkte die Farbe des Lichtes auf *Chinon* in Ä.; während rotes Licht keinen Einfluß hat, entstehen im Blauviolett sehr schnell schwarze Nadeln von *Chinhydron*; daneben fanden sich *Hydrochinon* und *Acetaldehyd*. Ganz ähnlich verhält sich Chinon in Bzl.-Lsg. — *Benzophenon* in A. gab im blauvioletten Licht *Benzopinakon*, im roten Licht keine Veränderung. — *Benzil* in A. nimmt im roten Licht eine schwach grüne Färbung an, im violetten Licht entsteht *Benzilbenzoin*. — *Vanillin* in A. bleibt im roten Licht farblos, in violettem gibt es *Dehydrovanillin*. — *o-Nitrobenzaldehyd* in Bzl.-Lsg. bleibt im roten Licht ungeändert, im grünen Licht und sehr viel schneller im blauvioletten Licht entsteht *o-Nitrosobenzoësäure*. In A. gelöst, gibt er unter blauviolettem Licht neben der o-Nitrosobenzoësäure noch Ester derselben. In konz. H_2SO_4 gelöst, gibt der Nitrobenzaldehyd eine schwarze Masse, die nicht identifiziert werden konnte. — *o-Nitrobenzoësäure*, in Paraldehyd gelöst, blieb im roten Licht ungeändert, im blauvioletten gab sie eine schon früher vom Vf. gefundene Verb. der Zus. $C_9H_7O_3N$. *H. D.*

Giacomo Ciamician und Paolo Silber. Chemische Lichtwirkungen. V. Abhandlung [2]). — Trockene *Zimtsäure* polymerisiert sich im Licht zu *α-Truxillsäure*. Diese wandelt sich dann weiter in ein Polymeres um, das bei 274° schm. Löst man aber die Zimtsäure in A., so ergibt sie nur *Zimtsäureäthylester*. Löst man sie in Paraldehyd, läßt aber einen Teil als Bodenkörper anwesend, so polymerisiert sich nur dieser, nicht der gelöste (das verstößt aber gegen das Massenwirkungsgesetz!). — *Stilben* (3 g in 15 ccm Bzl.) polymerisiert sich im Licht zu *Distilben*, $C_{28}H_{24}$; letzteres wird durch MnO_4' nicht oxydiert; es löst sich in sd. Eisessig, Ä., Bzl., wenig in A. — *Cumarin* in A. oder Paraldehyd gibt in kleinem Maße eine Verb. $C_{18}H_{12}O_4$. Vielleicht ist es das von Dyson beschriebene *Hydrodicumarin*; demselben ist aber wahrscheinlich die Formel

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{array}{l} O\!-\!\!-\!CO \quad CO\!-\!O \\ \quad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_2\!-\!C\!=\!C\!-\!H_2C \end{array}\right\rangle\! C_6H_4$$

zu geben, nicht die ihm von Dyson zugeschriebene Formel eines Tetramethylenderivats. *H. D.*

Meyer Wildermann. Chemische Dynamik und Statik unter dem Einflusse des Lichtes [3]). — Vf. hat die Einw. des Lichtes auf das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit der Rk. $CO + Cl_2 = COCl_2$ untersucht. Als Lichtquelle diente Acetylenlicht, das durch

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, II, 145—151; Ber. 35, 3593—3598; Gazz. chim. ital. 32, II, 535—542. — [2]) Ber. 35, 4128—4131. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 66—74; Zeitschr. physik. Chem. 41, 87—95.

besondere Vorkehrungen auf konstanter Intensität (1 bis $1^1/_2$ Proz. konst.) gehalten wurde. Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit ist $\frac{dx}{dt} = K(A - x)(B - x)$, worin A und B die Mengen der Stoffe zu Anfang sind, x die zur Zeit t umgesetzte Menge. Die Geschwindigkeit ist natürlich von der Temperatur abhängig, weshalb diese konstant zu halten ist. Die Rk., die in Quarzgefäßen verlief, wurde an der Druckänderung beobachtet. Abgesehen von einer Induktionsperiode und der Nachwirkungsperiode nach voraufgegangener Belichtung gehorchten die Vorgänge obiger kinetischen Formel stets, jedoch ist der Wert der Konstante K abhängig von der Wellenlänge des Lichtes. Spurenweise Verunreinigung der Gase mit Luft oder Feuchtigkeit hat einen enormen Einfluß, erstere wirkt hemmend, letztere beschleunigend auf die Rk. Jedenfalls ergeben die Versuche, daß die Rkk. auch im Licht dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der gesamten auffallenden oder der absorbierten Lichtmenge pro Zeiteinheit ergab sich nicht. *H. D.*

Meyer Wildermann. Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einflusse des Lichtes[1]. — Vf. beschreibt die *Induktion* bei der Einw. von Licht auf ein Gemisch von CO und Cl_2 (vgl. voriges Referat) genauer. Die kinetische Konstante K steigt nach Beginn der Belichtung sehr langsam auf den definitiven konstanten Wert. Schneller verläuft die Induktionsperiode, d. h. die Kurve ist steiler, wenn das Gemisch schon vorher belichtet war. Das Gemisch behält also die durch die Belichtung erzeugte chemische Aktivität eine Zeitlang bei. Die Kurve steigt um so schneller, je kürzer die Unterbrechung der Belichtung gewesen war. Daraus geht hervor, daß die Aktivität nach der Abstellung des Lichtes ziemlich langsam abklingt; diese Periode des Abklingens nennt Vf. *Deduktion*. — Vf. betrachtet ein galvanisches Element, dessen eine Elektrode belichtet wird. Es ergibt sich, daß die Lichtwirkung nicht in einer Änderung des chemischen Potentials der Elektrode besteht, sondern daß sich dem chemischen Potential ein Lichtpotential zufügt. Diese EMK ist direkt proportional der Lichtstärke und eine Funktion der Zus. des Lichtes. Wenn die Einw. des Lichtes lediglich in dem Wachstum des chemischen Potentials ihren Ausdruck fände, so würde der unter dem Einflusse des Lichtes erzeugte galvanische Strom gemäß der Formel von Gibbs immer in einer Richtung gehen. Das tut er aber nicht, sondern dieselben Metallelektroden zeigen bei Belichtung der einen oft einen Strom in einer, oft einen in entgegengesetzter Richtung. Die neue kinetische Energie der Atome, die unter der Lichtwirkung zustande kommt, wandelt sich nicht in chemische Energie allein um, sondern in chemische Energie und gleichzeitig in eine lichtkinetische Energie sui generis. Wahrscheinlich liegen hier Schwingungsbewegungen der Atome vor, die den Ätherwellen ähnlich sind. Natürlich müssen dann alle solche physikalischen und chemischen Erscheinungen, die mit dem chemischen Potential der Bestandteile eines Systems verknüpft sind, z. B. EMK, Oberflächenspannung usw., ebenfalls eine Änderung infolge der Belichtung des Systems erfahren. Zum Schluß stellt Vf.

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 42, 257—335; Trans. R. Soc., Oktober 1902.

Betrachtungen über die *chemische Statik und Kinetik unter der Einw. des Lichtes* an. Auf den obigen Überlegungen fußend, kommt Vf. rechnerisch zu folgenden Sätzen: Ein System, welches sich im Dunkeln im Gleichgewicht befindet, nimmt bei Belichtung eine neue Gleichgewichtslage an, hat eine neue *K*, eine neue Reaktionswärme usw.; aber der Zusammenhang zwischen dem *log* der *K*, der Reaktionswärme, der absoluten Temperatur wird durch dieselben Gesetze beherrscht wie im Dunkeln. Es gibt ein dem van 't Hoffschen Wärmegesetz analoges Lichtgesetz, dahin lautend, daß jede Art von Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen der Materie, wenn das System bei konstant gehaltenem Vol. belichtet wird, sich nach der Richtung verschiebt, welche einer größeren Lichtabsorption entspricht. Das Massenwirkungsgesetz gilt genau auch für belichtete Systeme, was auch die experimentellen Versuche (voriges Referat) ergeben haben. Ebenso genau gilt das Gesetz der chemischen Kinetik. *H. D.*

Emanuel Goldberg. Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure[1]. — Die Oxydation von Chininsulfat durch Chromsäure verläuft im Dunkeln sehr langsam, bei Belichtung dagegen mit meßbarer Geschwindigkeit. Entsprechend dem Gesetz von Vogel wirken nur diejenigen Lichtstrahlen, die absorbiert werden, nämlich die blauen, violetten und diesen benachbarten ultravioletten, während kürzere ultraviolette Wellen relativ unwirksam sind. Ebenso ließ sich das Gesetz von Bunsen und Roscoe auf zwei Wegen bestätigen; die chemische Wirkung ergab sich proportional dem Prod. aus Intensität und Belichtungsdauer. Die Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit ergab scheinbar eine Rk. erster Ordnung. Bei der Berechnung war aber nicht berücksichtigt, daß die Konz. der Lsg. wegen der Absorption einen Einfluß auf die mittlere Helligkeit in der Lsg. hat. Berücksichtigt man dies, so ergeben die Versuche eine Rk. zweiter Ordnung. Vf. beschreibt die Wirkung einiger Zusätze; die Versuche führten aber zu keiner sicheren Beantwortung der Frage, ob sich das Chininion oder das undissoziierte Chininsulfat an der Rk. beteiligt. Bemerkenswerte Resultate ergab die Beobachtung des *Temperatureinflusses*. Man nimmt vielfach an, daß das Licht nur eine beschleunigende Wirkung, ähnlich wie die Temperaturerhöhung, auf die Rkk. hat. Bodenstein hat aber nachgewiesen, daß z. B. der HJ-Zerfall im Dunkeln eine Rk. zweiter Ordnung, im Licht erster Ordnung ist. Bei des Vfs. Versuchen blieb die Reaktionsordnung dieselbe, doch erhält man durch Erwärmen andere Rk.-Prodd. als durch Belichtung; im ersteren Falle wird die Lsg. braun, im letzteren grün und erst beim Erhitzen braun. Ferner ist der Temperaturkoëffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ganz verschieden im Licht und im Dunkeln. Im Dunkeln wächst bei 10° Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit in normalem Verhältnis um das Zwei- bis Dreifache. Im Licht ist der Temperaturkoëffizient viel kleiner, bei der Rk. Chinin + Chromsäure beträgt er 6 Proz., bei der Rk. zwischen Eisenchlorid und Oxalsäure 1 Proz., bei der Umwandlung von Styrol in Metastyrol 36 Proz., bei der Rk. zwischen Oxalsäure und $HgCl_2$ 12 Proz. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 1—10.

Jagadis Chunder Bose. Zusammenhang der Wirkung von Licht und elektrischer Strahlung auf die Materie[1]). — Vf. untersuchte die Wirkung von Wärme, Licht und elektrischer Bestrahlung auf den Kohärer, bestehend aus einer Röhre mit gepulvertem Material. Bekanntlich ändern die Kohärer ihren Widerstand stark bei elektrischer Bestrahlung, was zur Erkennung der elektrischen Schwingungen Verwendung findet, z. B. bei der drahtlosen Telegraphie. Wärme erhöht die Empfindlichkeit der Kohärer ebenso wie sie die Erholung, d. h. die Wiederannahme des ursprünglichen Widerstandes nach der Bestrahlung, beschleunigt. Ein Kohärer aus Fe_3O_4 erholt sich kalt in 21 Min., warm in 30 Sek. Ist die Bestrahlung dagegen zu stark, so bleibt die Erholung aus. Vf. bespricht das Verhalten verschiedener Kohärersorten bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Ebenso wie der Widerstand der Kohärer ändert sich auch die EMK von Elementen, die aus Metallpulver aufgebaut sind. Ferner ähnelt die Kurve, die die Änderung der EMK einer von intermittierender Belichtung getroffenen photoelektrischen AgBr-Zelle darstellt, sehr der Widerstandskurve der Kohärer bei intermittierender elektrischer Bestrahlung. Das führte den Vf. dazu, die Lichtwirkung auf den Kohärer zu beobachten; er fand eine deutliche Einw. der Bestrahlung mit Licht. *H. D.*

Jagadis Chunder Bose. Ähnlichkeit zwischen Strahlung und mechanischem Zug[2]). — Aus den im vorigen Referat besprochenen Versuchen hat Vf. den Schluß gezogen, daß die Bestrahlung eine mol. Umlagerung des den Kohärer bildenden Stoffes erzeugt, und daß diese auch die EMK-Änderung in den Elementen hervorruft. Beruht die Strahlungswirkung auf einem mechanischen Zwange, so ist zu erwarten, daß Dehnung oder Tordierung von Metalldrähten ebenfalls eine Änderung des Potentials von Metallen in Lsgg. hervorruft. Der Versuch bestätigte das; gedehnter oder tordierter Draht ergab in W. gegen einen freien Draht desselben Metalls eine Potentialdifferenz, die nach Aufhören des Zwanges wieder abklang. Meist wird der gedehnte Draht positiver, bei Silber jedoch negativer. Schwache Torsion (die Torsionsrichtung ist einflußlos) erzeugt zunächst umgekehrte Richtung der Potentialänderung, zu starke ermüdet den Draht, d. h. die Wirkung auf die EMK wird zeitlich schwächer, kehrt sich sogar bei langem Zwange um. Dagegen wäre einzuwenden, daß Bestrahlung den Widerstand der positiven Kohärer vermindert, Erschütterung vergrößert, doch kann letzteres in der mechanischen Trennung der Teilchen seine Ursache haben. Ferner spricht gegen die Annahme des Vfs., daß z. B. Zinnbleidraht durch Torsion positiver, durch Belichtung negativer wird; vielleicht ist aber die Belichtung gleichwirkend wie zu schwache Torsion, die nach obigem ebenfalls eine umgekehrte Potentialänderung hervorruft als eine stärkere. *H. D.*

Jagadis Chunder Bose. Über die Zugtheorie der photographischen Wirkung[3]). — Anschließend an die in den beiden vorigen Referaten beschriebenen Versuche bespricht Vf. die Wahrscheinlichkeit, daß die Lichtwirkung keine rein chemische ist, sondern daß das Licht gleichzeitig einen mechanischen Zwang auf die Stoffe ausübt. Vf. verfolgt

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 154—174. — [2]) Daselbst, S. 174—185. — [3]) Daselbst, S. 185—193.

den zeitlichen Verlauf der Lichtwirkung durch Messungen von *Leitfähigkeiten* und EMK. Wenn der vom Licht ausgeübte Zug das elastische Erholungsvermögen nicht überschreitet, bleibt die Lichtwirkung unmerkbar; man kann sie verstärken, wenn man Substanzen hinzusetzt, die die Erholung abschwächen. Zu diesen Substanzen gehören die *Sensibilisatoren*. Die Induktion läßt sich als eine Wirkung deuten, die der normalen Lichtwirkung entgegengesetzt ist. Vf. bespricht die Erscheinungen der *Induktion* eingehender, sowie die Wirkung der intermittierenden Belichtung, die Bildumkehrung, Solarisation und den Claydeneffekt. Intermittierende Belichtung hat bei gleicher Lichtmenge eine schwächere Wirkung als dauernde Belichtung. Eine weitere Analogie zwischen Licht und mechanischem Zwang findet Vf. darin, daß die EMK eines Nickeldrahtes ähnliche Oszillationen aufweist, wenn er fortdauernd erschüttert wird, wie die Schwärzung photographischer Trockenplatten. *H. D.*

Joh. Pinnow. Prüfung farbloser organischer Verbindungen auf Lichtempfindlichkeit[1]. — Nach Hartley gibt es überhaupt keine echten organischen Farbstoffe, weil sie alle endotherme Verbb. sind, die durch Lichtabsorption allmählich zers. werden. Vf. beschreibt zunächst eine neue Methode zur Bestimmung der Lichtabsorption organischer ungefärbter oder schwach gelb gefärbter Stoffe. Bringt man einen lichtempfindlichen mit einem fluorescierenden Stoff zusammen, so schwächt ersterer die Fluorescenz des letzteren und diese beschleunigt die photochemische Zers. des ersteren, da derselbe die chemisch sehr wirksamen Fluorescenzstrahlen absorbiert. Man beobachtet die Fluorescenzschwächung von fluorescierenden Stoffen (Vf. benutzte Lsgg. von β-Naphtylamin, Anthracen, naphtionsaurem Na, Chininbisulfat, Acridinchlorhydrat und Fluoresceïn) durch die Hinzufügung des zu untersuchenden Stoffes, indem man die gemischte Lsg. mit Normallsgg. von bekanntem Gehalt, d. h. bekannter Fluorescenz, vergleicht. Die Methode gibt qualitativ dieselben Resultate wie die spektroskopische; die für die Lichtabsorption erhaltenen Werte sind aber verschieden. — Die Versuche ergaben, daß Cl, Br und die Gruppen Alkyl, Carbonyl, Carboxalkyl, Sulfo, Acidylamido in allen organischen Verbb., Hydroxyl, Oxalkyl, Amido, Carbonyl und Formyl in den aliphatischen Verbb. an sich nicht defluorescierend wirken, d. h. keine starke Lichtabsorption hervorrufen, vorausgesetzt, daß sie nur einmal in der Verb. auftreten oder bei mehrfachem Vorkommen nicht benachbart sind. Von den drei farberzeugenden Konstitutionsbedingungen, nämlich Vorhandensein eines Ringgebildes, eines Chromophors oder eines Auxochroms, müssen mindestens zwei in Verbb. aus C, O, H und N vorhanden sein, um sie defluorescierend zu machen. Vorhandensein von J oder S kann eine der Bedingungen ersetzen. Der Umstand, daß diese Gruppen für das Auftreten einer Farbe wesentlich sind, zugleich aber auch die Lichtabsorption, d. h. die Zersetzlichkeit des Stoffes erhöhen, ist für die Gewinnung lichtechter Farbstoffe sehr ungünstig. Die Lichtechtheit kann durch Schutzwirkung der Faser, sowie durch Zusatz von Metallsalzen erhöht werden. Die gleiche Wirkung haben Gruppen wie COOH und SO_3H, die das Defluorescenzvermögen herabsetzen, somit die Lichtechtheit vergrößern.

[1] Proc. Chem. Soc. 1892, S. 188.

Stoffe, die diese Gruppen enthalten, sind also lichtechter als andere, was die Praxis bestätigt. Allgemein vermögen Gruppen, die die Absorption bestimmter Strahlen vermindern, die durch diese Strahlenart bewirkte Zers. der Stoffe zu verkleinern. *H. D.*

Chr. Winther. Über eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter [1]). — Die käuflichen Strahlenfilter bestehen gewöhnlich aus zusammengekitteten Glasplatten; sie werden durch saure Fll., auch schon durch das viel gebrauchte $CuCl_2$, schnell undicht. Die Landoltschen Filter, Ringe mit aufgekitteten Glasplatten, werden nur in bestimmten Größen hergestellt, sind auch teuer. Vf. beschreibt eine Cuvette, die man sich leicht selber herstellen kann. Durch ein Brett von etwa 6×6 cm Größe und $1^1/_2$ bis 2 cm Dicke wird ein 3 cm weites Loch gebohrt; von dem Loch aus zu der einen Seitenkante des Brettes geht eine zweite Bohrung, das Fülloch. Man bestreicht die Innenwände der Löcher sehr sorgfältig mit geschmolzenem Pech und kittet ebenfalls mittels Pech auf beiden Seiten des Brettes das Loch mit Glasplatten zu, die vorher erwärmt werden. Nach Füllung der Cuvette wird das Füllungsloch mit einem paraffinierten Stopfen verschlossen. Die Cuvette verträgt sehr gut alle wäss. Lsgg., auch konz. $CuCl_2$- und Anilinfarbstofflsgg. Doch dürfen natürlich als Lösungsmittel der gefärbten Stoffe keine das Pech auflösenden Fll. gewählt werden, wie Bzl., konz. A. u. dgl. *H. D.*

Charles Soret. Radiophone Empfindlichkeit des Chlorsilbers [2]). — Nach Becquerel erhält man einen Strom von zwei Ag-AgCl-Elektroden in HCl, wenn die eine Elektrode belichtet wird. Vf. änderte den Versuch dahin ab, daß er zwei Ag-Elektroden in HCl-Lsg. stellte, mittels eines Bunsenelements einen Strom hindurchschickte und die Anode belichtete. Der polarisierende Strom nimmt infolge der Belichtung ab, wahrscheinlich weil die Polarisation vergrößert wird oder der Widerstand infolge Bildung von AgCl wächst. Bewegt man die Fl. oder läßt die Zelle kurze Zeit stromlos stehen, so nimmt bei erneuter Anlegung der EMK der polarisierende Strom wieder seine alte Größe an. Wendet man intermittierende Belichtung an, so oszilliert auch der polarisierende Strom, und zwar so stark, daß man es im Telephon hört (650 Unterbrechungen des konz. Sonnenlichtes in der Sekunde). Die Tonhöhe nimmt zuerst zeitlich etwas zu, nach mehrstündiger Einw. wieder ab. Die Belichtung der Kathode ist wirkungslos. Ferner nimmt der Ton ab mit der Lichtintensität, auch wenn dieselbe Lichtmenge auf die Anode fällt; ebenso mit der Verdünnung der Säure. Der Polarisationsstrom dagegen wird durch Belichtung der Anode erhöht, er ist aber nie groß und nimmt zeitlich erst langsam, dann schnell ab; eine Wirkung auf das Telephon war nicht zu konstatieren. Da bei der Anordnung von Becquerel keine Telephonwirkung auftritt, zeigt diejenige des Vfs. ein sehr viel schnelleres Auftreten der photoelektromotorischen Kraft als jene. Chlorsalzlsgg. statt HCl eignen sich auch zu dem Versuch, aber weniger gut als HCl. *H. D.*

J. Wilbert. Über die Umkehrung des photographischen Bildes und die darauffolgende Entwickelung im aktinischem Licht [3]). — Vf.

[1]) Ber. **35**, 1976—1977. — [2]) Arch. ph. nat. [4] **14**, 560—563. — [3]) J. Frankl. Inst. **153**, 231—235.

stellt einige Versuche über den Zusammenhang zwischen der Umkehrung des photographischen Bildes und den Versuchsbedingungen, Belichtungsdauer, Entwickelung usw., an. *Ba.*

P. Vignon. Über die Entstehung von Negativen durch Einwirkung von Dämpfen [1]. — Frisch gereinigtes *Zink* entsendet schon bei Zimmertemperatur Dämpfe, die auf die photographische Platte im Dunkeln einwirken. Da die Einw. des Zn um so stärker ist, je näher die Platte an das Zink gebracht wird, so werden hoch liegende Teile der Zinkgegenstände deutlicher sichtbar als tief liegende, wenn die Entfernung nicht überhaupt zu groß ist. Vf. rieb Medaillen und Bas- oder Hochreliefs aus Gips mit Zinkpulver ein und erhielt sehr gute Negative auf der Platte, aus denen man leicht positive Bilder gewinnen kann, die die Höhenabstufungen des Originals genau wiedergeben; bei gewöhnlicher Photographie ist das bekanntlich nicht zu erreichen. Die Bilder sehen so aus, wie wenn man das durch Gaze oder Nebel verdeckte Original sieht. — NH_3 wirkt auf Stoffe, die mit einer Mischung von Aloë und Olivenöl imprägniert sind, bräunend. *H. D.*

A. J. J. Vandevelde. Über Bilder, die unter dem Einfluß bestimmter Gase entstehen [2]. — Vf. studierte im Anschluß an die Versuche von Vignon (voriges Referat) die Einw. von H_2S, NH_3, HCl und J_2 auf $Pb(CH_3COO)_2$, Lackmus und Stärkekleister. Er brachte die Substanzen, aus denen sich die genannten Gase entwickeln, in zwei Schiffchen, die in bestimmter Form, z. B. in V-Form, nebeneinander gestellt wurden. Er bestrich weißes Papier mit den drei genannten empfindlichen Stoffen und hielt es über die Schiffchen. Stets erhielt er Negative der V-Form auf matt gefärbtem Grunde, wenn die Entfernung zwischen Schiffchen und Papier nicht zu groß war. *H. D.*

K. Schaum und V. Bellach. Untersuchungen über photographische Prozesse. I. [3]. — Unentwickelte Gelatineemulsionen nehmen beim Reifen an Korngröße zu. Vf. haben bei einigen Emulsionen verschiedener Art die Zunahme gemessen und finden Zunahmen des Kornquerschnittes zwischen 0,72 bis 5,9 μ^2 bzw. 1,2 bis 8,1 μ^2 bzw. 1,5 bis 9,0 μ^2. Beim Trocknen gibt das amorphe AgBr W. ab, und die Korngröße wird herabgesetzt. Die Körner der gereiften Emulsionen haben ähnliches Aussehen, sie sind häufig polygonal; beim Belichten ändert sich ihre Form nicht. Die Kornzahl pro Flächeneinheit in der entwickelten Schicht ändert sich nicht mit der Belichtungsdauer und der Entwickelungsdauer. Silber scheidet sich bei normaler Entwickelung nur dort ab, wo die AgBr-Körner vom Lichte entwickelungsfähig gemacht sind. *H. D.*

K. Schaum und V. Bellach. Untersuchungen über photographische Prozesse. II. [4]. — Die Reduktion der Körner bei der Entwickelung hängt vom Reifungsstadium der Emulsion ab; infolgedessen tritt die Reduktion nicht überall gleichzeitig ein. Bei konstanter Belichtung nehmen Korngröße, Dicke der Silberkornschicht und Kornzahl pro Volumeinheit mit der Entwickelungszeit zu; die Kornzahl pro Flächeneinheit in der obersten Schicht ist aber unabhängig von der Entwicke-

[1]) Compt. rend. **134**, 902—904. — [2]) Daselbst, S. 1453—1454. — [3]) Physik. Zeitschr. **4**, 4—7. — [4]) Daselbst, S. 177—181.

lungszeit. Bei konstanter Entwickelungszeit, aber zunehmender Belichtungszeit wächst die Korngröße. Sie ist in solarisierten Schichten erheblich kleiner als in normalen. Primär fixierte und mit Silbersalz enthaltenden Fll. entwickelte Platten zeigen auch die Zunahme der Korngröße mit der Belichtungszeit und der Entwickelungsdauer, mit letzterer ganz besonders stark. *H. D.*

A. und L. Lumière und Seyewetz. Über die Reaktionen, die in den Lösungen erfolgen, welche zur kombinierten Tonung und Fixierung der Bilder auf Silberchlorocitratpapier gebraucht werden, und die Theorie dieser Vorgänge[1]). — Zunächst verfolgen Vff. eingehend die chemischen Rkk., die eintreten, wenn man *Natriumhyposulfitlsgg.* mit den im Tonfixierbade *Virofixateur* befindlichen Stoffen zusammenbringt, und zwar zunächst die Einw. auf die einzelnen Stoffe, *Alaun*, *Bleiacetat*, *Goldchlorid*, dann auf die Mischungen je zweier dieser drei Stoffe. Aus den Resultaten schließen Vff., daß das Tonfixierbad folgende Stoffe enthalten muß: $Al_2(SO_4)_3$, Na_2SO_4, NaCl, $Al(CH_3COO)_3$, KCH_3COO, $NaCH_3COO$, die Thiosulfite von Au + Na und Pb + Na, Natriumbisulfit und Natriumpentathionat. Vff. meinen, daß nicht die Einw. des Thiosulfits auf das AgCl der alleinige Tonungsvorgang ist, sondern daß auch die Doppelsalze von Pb und Au als wirksame Agenzien bei der Tonung anzusehen sind. Die obige Aufzählung der einzelnen im Bade vorhandenen Stoffe ist nicht ganz sachgemäß, da die Verhältnisse in der Lösung andere sein werden — schon der Dissoziation wegen — als die Analyse, d. h. ein chemischer Eingriff in die Lsg., sie ergibt. — Ferner untersuchen Vff. die Rkk. bei der Berührung der Bilder auf dem Silbercitratpapier mit der Fixierlsg. Danach enthält das Papier vor der Tonung kein Silbersubchlorid, sondern metallisches Silber. Das getonte und fixierte Bild enthält kein Blei, die Farbe des getonten Bildes kann also nicht von diesem herrühren, vielmehr ist anzunehmen, daß die Bleisalze die Färbung auf andere Weise, nicht durch Bleiausfällung zustande bringen, und daß sie die Tonung beschleunigen. Andere Metalle wirken ähnlich wie Blei, aber nicht so kräftig. — Der Alaun wirkt wahrscheinlich dadurch, daß er mit Natriumhyposulfit in sd. W. Pentathionsäure erzeugt, die eine besondere Tonungs- und Fixierungswirkung ausübt. Übrigens kann man das Blei entbehren, wenn man überschüssige Säure zugibt, die eine ebenso beschleunigende Wirkung ausübt als das Pb, nur eine andere Färbung des Bildes hervorruft. Auch hier dürfte die Entstehung der Pentathionsäure die Ursache sein. *H. D.*

A. und L. Lumière und Seyewetz. Das Tönen mit Bleidithionaten[2]). — Vff. bestätigen die im vorigen Referat beschriebenen Versuche, daß das Bad auch ohne Blei wirksam ist, wenn durch Auflösung des Alauns und $Na_2S_2O_3$ in *sd.* W. der Bildung von *Pentathionsäure* Vorschub geleistet wird; löst man in kaltem W., so ist das bleifreie Bad wirkungslos. Man muß im ersteren Falle den Goldzusatz erst nach längerer Zeit (einem Tage) machen. Setzt man statt des Alauns direkt Pentathionsäure zu, so erhält man ebenfalls ein wirksames Bad. Ein

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 137—153. — [2]) Daselbst, S. 792—797; Monit. scientif. [4] 16, 798—800.

goldfreies Bad gibt lebhaftere Töne, wenn man es direkt aus Bleiacetat, $Na_2S_2O_3$ und Pentathionsäure zusammensetzt, als wenn man die letztere erst durch Auflsg. von Bleiacetet, Alaun und $Na_2S_2O_3$ in sd. W. erzeugt. Gut wirkt eine Lsg. von $Na_2S_2O_3$ und *Bleipentathionat*, welches man aus $PbCO_3$ + Pentathionsäure erzeugt. Ein besonders gutes, sehr schwarze und lebhafte Töne erzeugendes Bad erhält man, wenn man eine vom Niederschlag abfiltrierte Lsg. von 250 g $Na_2S_2O_3$ in 1000 ccm einer Bleipentathionatlsg. von 21° Bé herstellt und die Lsg. mit $^1/_2$ bis 1 g $AuCl_3$ pro Liter versetzt. Die mit Bleipentathionat getönten Bilder sind sehr haltbar. Die Einw. des Bleipentathionats auf $Na_2S_2O_3$ erfolgt nach der Formel $Na_2S_2O_3 + 2PbS_5O_6 = PbSO_3 + S + Pb(S_5O_6Na)_2$. Wirkt das genannte Bad auf Silbercitratpapier, so scheidet sich noch weiterer Schwefel ab, der sich nach dem Tonen auf den geschwärzten Stellen des Bildes findet. Wahrscheinlich hat aber das Ag keinen Einfluß auf diese Schwefelabscheidung. Daraus, daß die Färbung des mit Bleipentathionat getonten Bildes der durch ein Goldbad erzeugten Färbung sehr ähnlich ist, nämlich braunviolett, glauben Vff. schließen zu dürfen, daß die Farbe nicht von einem bestimmten Metall herrührt, sondern nur von der Art und Weise, wie dieses abgeschieden wird. Leider sind die Bleinatriumpentathionatlsgg. unbeständig, so daß sie in der Praxis keinen Eingang finden werden. Das gleiche ist mit einer Lsg. von Bleitetrathionat der Fall, die im übrigen fast dieselbe gute Tonungswirkung hat wie das Doppelsalz. Weniger gut tönen Bleidithionat und Bleitrithionat, sehr schwach Bleihyposulfit. *H. D.*

A. und L. Lumière und Seyewetz. Die saure Reaktion der Alaune und ihre Bedeutung für die Wirkung des Chromalauns auf die Löslichkeit der Gelatine[1]). — In den Lsgg. der Alkalialaune von Al, Fe und Cr befinden sich diese Metalle im Anion und sind nicht als Ionen vorhanden. Infolgedessen kann man ihnen Alkalihydroxyd zusetzen, ohne daß die Metallhydroxyde ausfallen. Vff. bestimmten zunächst die Alkalimenge, die nötig ist, um das Löslichkeitsprod. der drei Metallhydroxyde in ihrer Alaunlsg. zu überschreiten. Die Folgerungen, die Vff. aus den gewonnenen Zahlen ziehen, sind nicht ganz einwandfrei. Sie meinen, daß beim Al- und Fe-Alaun der Fällung die Abtrennung eines SO_3 aus dem Alaun voraufgeht, beim Cr-Alaun die Bildung eines basischen Salzes $(Cr_2O_3)_2(SO_3)_5$ und Zers. desselben in H_2SO_4 und *Sulfochromylhydrat*, $H_2Cr_4S_4O_{19}$. Chromalaun macht Gelatine unl., vermutlich infolge einer Gelatine-Chromverb., die gegen sd. W. beständig ist. Am stärksten wirkt die Lsg. von Chromalaun in dieser Beziehung, wenn sie bis zur Entstehung eines schwachen, bleibenden Niederschlages mit Alkali versetzt wird. *H. D.*

Ad. Jouve. Die Tonfixierung der Bilder auf Silberchlorocitratpapier[2]). — Im Anschluß an die Veröffentlichungen von Lumière und Seyewetz (vorletztes Referat) macht Vf. auf eine Veröffentlichung[3]) aufmerksam, in der er ein goldfreies Tonfixierbad aus Natriumbleihyposulfit beschrieben hat. Das Bad ist unbegrenzt haltbar, wenn es schwach sauer ist; starke Säuren zers. das Salz; Borsäure hat sich am

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 1073—1077. — [2]) Daselbst, S. 862—863. — [3]) Bull. Assoc. amateurs photogr. vom Okt. 1898.

besten bewährt. Die damit erzeugten Bilder sind sehr beständig, und ihre Tonung ähnelt der des Goldbades, übertrifft sie sogar noch etwas. *H. D.*

Lumière und Seyewetz. Über die Veränderung von positiven Bildern auf Chlorsilbercitratpapier, die in derselben Operation getönt und fixiert sind[1]). — Die Ursache der Veränderlichkeit von Bildern, wie sie in der Überschrift genannt sind, ist die Anwesenheit von Natriumhyposulfit. Ungenügende Entfernung desselben macht das Bild empfindlich gegen feuchte Luft. Ist kein Hyposulfit vorhanden, so halten sich die Bilder auch bei Abwesenheit von Gold, wenn sie z. B. nur Ag_2S, Ag oder Pb enthalten. Übrigens sind Bilder, die in getrennten Operationen getönt und fixiert sind, ebenfalls empfindlich, wenn sie nicht genügend ausgewaschen sind. *H. D.*

E. Valenta. Über die Vorgänge beim Schwärzen des mit Sublimat gebleichten Silberbildes durch Natriumsulfitlösung[2]). — Beim Behandeln von $HgAgCl_2$ mit Natriumsulfitlsg. tritt ein grauschwarzer Körper auf, der bei Silberbildern, die mit Sublimat gebleicht und mit Natriumsulfit geschwärzt sind, das Bild darstellt. Der Körper enthält keine Verb. des Hg oder Ag mit S. Er enthält je nach der Entwickelungsdauer und der Konz. der Sulfitlsg. wechselnde Mengen von AgCl, Ag und Hg. Ist genug Sulfit vorhanden gewesen, so ist auch kein AgCl in dem Körper. *H. D.*

J. M. Eder. Verhalten verschiedener Photometerpapiere gegen das Spektrum beim direkten photographischen Schwärzungsprozeß[3]). — Ruzicka hat das *Rhodaminbromsilberpapier* zum Photometrieren optisch heller Strahlen empfohlen. Vf. untersuchte die Empfindlichkeit desselben gegen die verschiedenen Spektralfarben. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt in der Nähe der Linie D ($\lambda = 580$ bis 587). Bei längerer Belichtung verbreitert sich das Band auf $\lambda = 608$ bis 571. Ein zweites Maximum liegt bei $\lambda = 440$ bis 450, ein Minimum bei $\lambda = 477$ bis 462. Für schwache Schwärzungen kommen besonders orange, gelbe und grüngelbe Strahlen zur Wirkung, bei längerer Belichtung wirken auch die roten und besonders die blauen und violetten. Vf. hat weiter Rhodaminchlorsilberpapier, gewöhnliches Chlorsilberpapier und Celloidinpapier untersucht, die sich hinsichtlich der Farbenempfindlichkeit untereinander und von Rhodaminbromsilber erheblich unterscheiden. *H. D.*

Lumière frères und A. Seyewetz. Über die Entfernung des Natriumhyposulfits durch Waschen, das von den Papieren und photographischen Platten zurückgehalten wird[4]). — Vieles Waschen ist überflüssig. Vff. geben eine Anleitung zum Auswaschen der Platten und von Papier. *H. D.*

Lumière frères und A. Seyewetz. Über die Verwendung verschiedener Oxydationsmittel zur Zerstörung des Natriumhyposulfits[5]). — Folgende Oxydationsmittel eignen sich zur Zerstörung des Natriumhyposulfits in den Platten: H_2O_2, $K_2C_2O_6$, $(NH_4)_2S_2O_8$; die beiden ersten

[1]) Monit. scientif. [4] 16, 795—798. — [2]) Photogr. Korr. 1902, S. 6—10; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1163. — [3]) Photogr. Korr. 1902, S. 1—6; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1088—1089. — [4]) Monit. scientif. [4] 16, 412—416; vgl. auch Grimbert, J. Pharm. Chim. [6] 16, 174—181. — [5]) Monit. scientif. [4] 16, 416—419.

haben praktische Schwierigkeiten. Man macht das Persulfat schwach alkalisch. Der Zweck der Behandlung der Platten und Papiere mit dem Oxydationsmittel ist die Ersparung von Waschungen der Platten. *H. D.*

J. M. Eder und E. Valenta. Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate [1]). — Vff. geben eine beachtenswerte Übersicht über das in der Überschrift genannte Thema. Sie beschreiben die Herstellung und Verwendung von Alkalisalzen, Magnesium und Aluminium, Kupfersalzen, Quecksilbersalzen, Eisensalzen, Chromverbindungen (Mitteilungen über Chromatphotographie), Wolfram, Molybdän, Uransalzen, Gold- und Platinsalzen, Formaldehyd, Glycerin, photographischem Rohpapier, Kartons, Cellulosepräparaten, Gelatineemulsionen (Trockenplatte, Bromsilberpapier, Films), Caseïn, Entwicklern, Teerfarbstoffen, Kopierpapieren mit Silbersalzen, Lacken und Firnissen. Das Referat enthält eine sehr sorgfältige Sammlung der neueren Literatur. *H. D.*

R. A. Reiss. Verwendung von Harn zum Entwickeln der photographischen Platte [2]). — Vf. hat gefunden, daß mit Alkalicarbonat alkalisch gemachter Harn die photographische Platte zu entwickeln vermag. Es sind aber keine brauchbaren Negative mit Harn zu erreichen. Vf. meint aber doch, daß seine Entdeckung ein praktisches Interesse hat insofern, als man den Entwickler statt mit reinem W. mit Harn verdünnen soll. Da aber der Harnstoff das Wirksame des Harns ist, dürfte man aus gewissen Gründen doch lieber eine Harnstofflsg. nehmen. *H. D.*

J. M. Eder. Edinol, eine neue Entwicklersubstanz [3]). — Das Edinol der Elberfelder Farbenfabriken (früher Paramol genannt) ist das salzsaure Salz des m-Amido-o-oxybenzylalkohols. Man kann, im Gegensatz zu anderen Rapidentwicklern, konz. Sodalsgg. mit ihm herstellen. Man löst 40 g Na_2S in 100 ccm W., fügt 10 g Edinol und 50 g kristallisierte Soda zu und füllt mit W. auf 200 ccm auf. Vor dem Gebrauch wird der Entwickler auf das 5- bis 10 fache verd. Man kann die Lsg. noch konzentrierter aufbewahren, wenn man etwas Alkali zufügt. Der von den Farbenfabriken Elberfeld verkaufte Entwickler, der um das 10- bis 30 fache verd. werden kann, arbeitet vorzüglich, z. B. ist er auch, entsprechend verd., zur Standentwickelung und zur Hervorrufung des latenten Bildes auf Bromsilberpapier geeignet. Die Edinollsg. (10 g auf 100 g Na_2S und 1000 g W.) ohne Soda läßt sich unbegrenzt lange aufbewahren. Zum Gebrauch versetzt man die Lsg. mit gleichen Tln. 10%iger Na_2CO_3- oder der Hälfte 10%iger K_2CO_3-Lsg. Auch die Zufügung von LiOH statt der Soda ergibt einen guten Rapidentwickler (25 g Na_2S, 4 g Edinol, 2 g LiOH und 1000 g W.). Als Verzögerer eignet sich am besten $NaHCO_3$-Lsg., KBr wirkt nicht. *H. D.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung unmittelbar gebrauchsfähiger Entwickler in fester Form. [D. R.-P. Nr. 128484] [4]). — Die wasserfreien Sulfo- bzw.

---

[1]) Chem. Ind. **25**, 417—422, 446—450, 491—496. — [2]) Compt. rend. **134**, 1207—1208. — [3]) Phot. Korr. 1902; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 547. — [4]) Patentbl. **23**, 634.

Carbonsäuren der *Amidonaphtole*, *Naphtylendiamine* und *Dioxynaphtaline* werden mit entwässertem *Sulfit* und calcinierter *Soda* gemischt und zu Tabletten komprimiert. *Gthr.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Entwicklern in fester Form. [D. R.-P. Nr. 129587] [1]). — Man mischt die hierfür geeigneten *Dioxybenzole* und *Amidooxybenzole* oder deren Substitutionsprodd. mit entwässertem Sulfit und gepulverten Ätzalkalien bzw. Alkalicarbonaten. *Gthr.*

Dr. H. Lüttke in Hamburg-Uhlenhorst. Verfahren zur Herstellung von goldhaltigen, selbsttonenden Emulsionen für Chlorsilber-Auskopierpapiere. [D. R.-P. Nr. 132421] [2]). — *Chlorsilber-Auskopierpapiere*, bei denen Gelatine, Albumin, Kollodium u. dgl. als Bindemittel für die Emulsion dienen, werden selbsttonend, wenn der Emulsion Cl-freie Au-Verbb., z. B. *Aurylsulfat*, *Aurinitrat*, sowie deren Doppelsalze mit Alkalien und alkalischen Erden, zugesetzt werden. Nach dem Zusatzpatent Nr. 135318 [3]) verwendet man so viel $AgNO_3$, daß in der fertigen Emulsion nur 30 bis 50 Proz. des Gesamtsilbers an Cl gebunden sind. *Gthr.*

Photochemische Fabrik „Helios" Dr. G. Krebs in Offenbach a. M. Verfahren zur Herstellung von Leuchtsätzen. [D. R.-P. Nr. 133690] [4]). — Rauchfreie, nicht explosive *Leuchtsätze* für *photographische Zwecke* werden aus einem Gemisch von Al, Mg, B, Si, Nitraten der Alkalien oder alkalischen Erden und amorphem P erhalten, denen man Oxyde oder Carbonate der alkalischen Erden zusetzt. *Gthr.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Blitzlichtpräparate für photographische Zwecke. [D. R.-P. Nr. 136313] [5]). — Die Präparate bestehen aus Mischungen von metallischem *Magnesium* oder *Aluminium* mit *Mangansuperoxyd* ev. unter Zusatz anderer Substanzen. *Gthr.*

Radioaktivität. Kathodenstrahlen. Elektronentheorie.

Radioaktivität. F. Giesel. Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen [6]). — Zusammenfassender Vortrag. *M.*

Paul Köthner. Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen [7]). — Vf. gibt einen ausführlichen Überblick über den Stand der Forschung auf dem Gebiete der Radioaktivität bis zum Herbst 1902 und versucht die Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Er beginnt mit der Beschreibung der physiologischen, chemischen und elektrischen Wirkungen der Becquerelstrahlen, um dann auf Grund derselben und durch Vergleich mit den Wirkungen der Röntgen- und Kathodenstrahlen die Natur der Becquerelstrahlen zu diskutieren. Dies führt zu der Unterscheidung derselben von Rutherford und Soddy [8]) in verschiedene Strahlenarten: 1. α-Strahlen: mit Masse behaftet, in Luft leicht absor-

[1]) Patentbl. 23, 710. — [2]) Daselbst, S. 1120. — [3]) Daselbst, S. 1663. — [4]) Daselbst, S. 1376. — [5]) Daselbst, S. 1750. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 579—585. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1153—1168, 1183—1193. — [8]) Proc. Chem. Soc. 18, 120—121 (1902); Chem. Soc. J. 81, 321 (1902).

bierbar, daher stark ionisierend, magnetisch nicht (richtig: schwer) ablenkbar, wahrscheinlich positiv geladen; β-Strahlen: sehr rasche, freie, negative Elektronen, wenig absorbierbar, also schwach ionisierend, magnetisch leicht ablenkbar. Dazu sekundäre Röntgenstrahlen. Weiter wird die induzierte Radioaktivität besprochen und auf Grund der Theorie der Phosphorescenz von de Visser[1]) versucht, eine Vorstellung von ihrem Wesen zu gewinnen. In der 2. Abhandlung werden zunäschst die verschiedenen radioaktiven Substanzen besprochen: Uran, Thor, Radium, Polonium (dieses zeigt abklingende Aktivität), ferner das Aktinium, Radioblei, ferner die Neubildung von radioaktiven Stoffen, Thor X bzw. Uran X aus Thor und Uran. Als Ursache der β-Strahlen betrachtet Vf. die α-Strahlen; er bespricht die Annahme eines gasförmigen radioaktiven Zwischenprod. durch Rutherford (l. c.), ohne sich ihr anzuschließen; ferner die Versuche von Elster und Geitel über die Aktivierung von negativ geladenen Körpern in Luft. Auf Grund des ganzen experimentellen Materials schließt sich Vf. der Auffassung der Radioaktivität als einer Begleiterscheinung einer Umwandlung der Elemente an. *Rau.*

P. Curie und S. Curie. Über die radioaktiven Körper[2]). — Vff. berichten in allgemeinerer Form über die radioaktiven Substanzen und stellen zur *Erklärung der Radioaktivität* zwei Hypothesen auf. Die radioaktiven Körper besitzen eine potentielle Energie, die in Form von Becquerelstrahlen ausgesandt wird. Gegen diese Annahme spricht indessen, daß die Radioaktivität konstant ist, und daß auch keine Gewichtsverluste bisher festgestellt werden konnten. Nach der zweiten Hypothese entnimmt das radioaktive Atom die ausgestrahlte Energie aus seiner Umgebung und wandelt, entgegen dem zweiten Wärmesatze, entweder Wärme in Radioaktivität um, oder aber eine Energiestrahlung des Weltalls. *M.*

Geoffroy Martin. Die radioaktiven Elemente als Beispiele von Elementen, die bei gewöhnlichen Temperaturen zerfallen, und ihr Verhältnis zu den anderen Elementen[3]). — Mit dem Anwachsen des Atomgew. und bei Erhöhung der Temperatur wächst die „elektrotonische Unbeständigkeit" der Elemente und damit auch die *Radioaktivität*, die eine allgemeine Eigenschaft der Elemente ist und auf dem Aussenden von Elektronen beruht. Vf. nimmt an, daß die Elemente unter gewissen Bedingungen zerfallen können, und zwar in positiv geladene Teilchen, in negative Elektronen und in inaktive Teilchen. *M.*

Geoffroy Martin. Valenz und Radioaktivität[4]). — Die *Wertigkeit eines Elementes* hängt ab von der Anzahl der Elektronen, welche am Atom haften. Beim Übergang des dreiwertigen Jodatoms in das einwertige müssen demnach zwei negative Elektronen entfernt werden, wodurch das Atom beim Valenzwechsel radioaktiv erscheint. Kathodenstrahlen, welche auf eine chemische Verb. einwirken, müssen die Wertigkeit des Zentralatoms erniedrigen. Wenn derartige red. Verbb. erhitzt werden, müssen sie die aufgenommenen negativen Elektronen wieder abstoßen, d. h. Radioaktivität entwickeln. *M.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 435 (1901). — [2]) Compt. rend. 134, 85—87. — [3]) Chem. News 85, 205—206. — [4]) Daselbst, S. 310—311.

Adolf Heydweiller. Zeitliche Gewichtsänderungen radioaktiver Substanz[1]). — 5 g stark radioaktiver Substanz verloren in 24 Stdn. 0.02 mg; im ganzen wurde ein Gewichtsverlust von $^1/_2$ mg beobachtet. Unter bestimmten Voraussetzungen kann der durch Strahlung verursachte Energieverlust für 1 Tag zu 10^7 Erg berechnet werden, während 0,02 mg Gewichtsverminderung $1,2 . 10^7$ Erg Gravitationsenergie entsprechen. Auf diese Übereinstimmung gründet Vf. die Hypothese, daß bei radioaktiven Stoffen eine Umwandlung von Gravitationsenergie in Radioenergie auftritt. *Ba.*

E. Rutherford und F. Soddy. Die Ursache und Natur der Radioaktivität. I.[2]). — Die *Radioaktivität des Thoriums* setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. Der größere Teil, 54 Proz., rührt von einer Verb. *Th X* her, die einen anderen Charakter als das Thorium besitzt und sich durch bestimmte chemische Eigenschaften unterscheidet. Th X ist zeitlich aktiv, und seine Radioaktivität fällt innerhalb von 4 Tagen auf den halben Wert. Die konstante Radioaktivität rührt von der konstanten Bildungsgeschwindigkeit dieses Th X her. Sowohl die Geschwindigkeit der Bildung wie des Zerfalles scheinen vom physikalischen und chemischen Zustande des Systems unabhängig zu sein. Th X wirkt auf seine Umgebung induzierend ein, und ungefähr 21 Proz. der gesamten Aktivität sind auf diese Quelle zurückzuführen. Der zeitliche Verlauf derselben und andere Betrachtungen machen die Annahme wahrscheinlich, daß diese Radioaktivität dieselbe ist wie die durch Thoriumemanation bewirkte, die ihrerseits durch Th X hervorgerufen wird. Es laßt sich ferner beweisen, daß die Energie der Emanation das Verhältnis der erregten Aktivität in der Verb. erhöht, wenn durch irgend ein Mittel das Entweichen derselben im radioaktiven Zustande verhindert wird. Thorium kann durch geeignete Mittel sowohl von Th X, wie auch von der induzierten Radioaktivität, welche durch das letztere hervorgebracht wird, getrennt werden und besitzt dann eine Aktivität, die 25 Proz. der ursprünglichen beträgt. Unter diesen Betrag konnte sie noch nicht gebracht werden. Die restierende Strahlung besteht ausschließlich aus Strahlen, die durch das magnetische Feld nicht abgelenkt werden, während Th X und Emanation sowohl ablenkbare wie auch nichtablenk-Strahlen enthalten. Wahrscheinlich ist diese bleibende Strahlung durch eine zweite, nichtthoriumartige Verb. bedingt, die bei derselben Umsetzung wie Th X entsteht. Es sollte also möglich sein, dieselbe durch chemische Mittel zu trennen. *M.*

E. Rutherford und F. Soddy. Die Ursache und die Natur der Radioaktivität. II.[3]). — Die Emanation des Thoriums und des Radiums verhält sich wie ein temporär-radioaktives Gas und diffundiert durch poröse Substanzen, welche sonst für geradlinige Strahlung völlig undurchlässig sind. Jedes Teilchen der Emanation verhält sich wie ein strahlendes Centrum, das in das umgebende Gas geladene Träger aussendet. Die Emanation geht durch Baumwolle und Fll. ohne Strahlungsverlust hindurch. Es läßt sich daher die Strahlung der Emanation

[1]) Physik. Zeitschr. 4, 81—82. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 81—109; Phil. Mag. 4, VI, 370—396. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 174—192; Chem. News 86, 97—101, 132—135, 169—170.

unabhängig von der Strahlung des Thoriums messen. Das Emanationsvermögen des Thoriums wird durch starkes Glühen zerstört und bis auf 8 Proz. herabgesetzt. Wasserdampf ist ohne Einfluß und bewirkt weder Vernichtung noch Wiederbelebung der Emanation. Die Entemanation der Thorerde zerstört das Emanationsvermögen nicht in unersetzlicher Weise, denn nach dem Auflösen und Wiederfällen ist in bezug auf das Emanationsvermögen kein Unterschied zwischen gewöhnlicher und entemanierter Thorerde. Durch das Glühen ist demnach die Quelle der Emanation nicht zerstört, sondern nur vorübergehend unwirksam gemacht. Das Emanationsvermögen wird durch Temperatursteigerung bis zur Rotglut verdreifacht bis vervierfacht, durch Abkühlung stark vermindert. Feuchtigkeit bewirkt eine geringe Steigerung des Emanationsvermögens, während Licht ohne Einfluß ist. Auflösung vergrößert das Emanationsvermögen der l. Thoriumverbb. stark. Das Emanationsvermögen des Thoriums fällt nach demselben Gesetz und mit derselben Geschwindigkeit ab wie die Radioaktivität des Thor X, so daß sie wohl eine Eigenschaft des Thor X ist. Die Emanation ist chemisch indifferent und steht der Argongruppe nahe. Ebenso wie das Thor X aus Thorium entsteht, wandelt sich auch das Thor X weiter um, wobei ein gasförmiges Prod. entsteht, welches im radioaktiven Zustande die Emanation ausmacht. Die Emanation unterliegt ebenfalls einer Umwandlung unter Bildung eines Rk.-Prod., welches die induzierte Radioaktivität bewirkt. *M.*

E. Rutherford und Frederick Soddy. XXXIII. Die Radioaktivität der Thoriumverbindungen. I. Eine Untersuchung der radioaktiven Emanation [1]). — Folgende Fragen werden zu beantworten gesucht. 1. Ist die Emanation vom Th selbst oder einer Beimengung erzeugt? 2. Entsteht die durch Erhitzung verloren gegangene Fähigkeit, Emanation zu erzeugen, wieder? 3. Kann die Emanation zu irgend einem bekannten Gas in Beziehung gebracht werden? Zur Beantwortung dieser Fragen wird die Emanation von allgemeinen Gesichtspunkten untersucht. Zur Messung dient das Ionisationsvermögen. Es wird die Aktivität, welche von der Emanation ausgeht, mit derjenigen verglichen, welche die Thoriumverb. selbst erzeugt. Beim Erhitzen tritt zuerst ein starker Verlust der Emanation, dann eine weitere langsame Abnahme ein. Wasserdampf hat auf den Verlust der emanierenden Kraft keinen Einfluß. Die Entfernung der Emanation durch Erhitzen hebt die Fähigkeit der Substanz, Emanation zu entsenden, nicht auf. sondern nach dem Lösen und Wiederfällen ist die emanierende Kraft ungeändert. Die emanierende Kraft wird durch reinigende Fraktionierung nicht beeinflußt; die Emanation rührt danach vom Th selbst und nicht von einer Beimengung her. Zwischen — 110° und beginnender Rotglut ändert sich die emanierende Kraft nicht. Ggw. von Wasserdampf wirkt zwar fördernd, ist aber nicht wesentlich für die Erzeugung der Emanation. Die Emanation widersteht starken Hitzegraden bei Ggw. von $PbCrO_4$ und Pt-Schwamm, verhält sich also so inaktiv wie ein Edelgas. — Die emanierende Kraft von Thoriumnitrat wächst beim

[1]) Chem. Soc. J. **81**, 321—350; Chem. News **85**, 271—272, 282—285, 293—295, 304—308.

Auflösen auf das 200fache, ebenso besteht beim Carbonat starke Abhängigkeit der emanierenden Kraft von der Darstellungsmethode. Die Lsgg., aus denen Th mit NH_3 quantitativ ausgefällt war, zeigten sich noch stark radioaktiv und emanierend. Es konnte in dieser Weise radioaktive Substanz vom Th abgetrennt werden, ohne daß dessen Fähigkeit, zu emanieren, erheblich geschwächt wurde. Diese Beobachtung führte in Verb. mit den großen Veränderungen, denen diese Fähigkeit mit der Zeit unterworfen ist, zu dem Schluß, daß die emanierende Kraft eher der Ausdruck einer dynamischen Veränderung, als eine Funktion des Gleichgewichtszustandes des Stoffes ist. Wie die „aktive Masse" unabhängig von der absoluten Masse erscheint, so hängt die emanierende Kraft, die ein Maß der Umwandlungsgeschwindigkeit ist, nicht von der Substanzmenge ab. Hingegen erscheint die Radioaktivität additiv in bezug auf die Masse. Die obige Abtrennung der aktiven und emanierenden Substanz vom Thorium beeinflußt die Radioaktivität sehr erheblich. Diese Th-freie Substanz enthält einen unbekannten Stoff, der mit Na-Phosphat fällbar ist. Dieser ist nach Ansicht des Vfs. eine zufällige Verunreinigung. Das Th X ist wahrscheinlich nur in sehr geringer Menge vorhanden und scheint von den Niederschlägen nur mitgerissen zu werden. — Beim Verdampfen von W., welches mit Thoriumoxyd geschüttelt worden ist, werden sehr geringe, stark aktive Rückstände erhalten. Die ausgewaschene Probe zeigt eine sehr verminderte Aktivität, aber von demselben Charakter wie vor der Behandlung. Ein anderes chemisches Element konnte nicht aufgefunden werden. Die Ansicht, daß die Radioaktivität und emanierende Kraft von Thorium der Ggw. einer geringen Menge des Stoffes Th X zuzuschreiben ist, wird hiernach bestätigt. *Ba.*

F. Soddy. Die Radioaktivität des Uraniums [1]). — Die Abweichungen zwischen den Beobachtungen von Crookes und denen des Vfs. finden darin ihre Erklärung, daß Crookes die Einw. auf die photographische Platte, der Vf. die elektrometrische Bestimmung als Maß der Radioaktivität angesehen hat. Auf die Platte wirken nur die β-Strahlen, weil die α-Strahlen zu leicht absorbiert werden; auf das Elektrometer umgekehrt die α-Strahlen, weil die durchdringenden β-Strahlen das Gas nicht stark ionisieren. Beim Abtrennen des U X vom U bleibt die α-Strahlung im U zurück, während U X die β-Strahlung enthält. Die β-Strahlung kann vom Magneten völlig abgelenkt werden; hierdurch erklärt sich die Beobachtung Becquerels, welcher nur mit der photographischen Methode arbeitete, daß die gesamte U-Strahlung vom Magneten abgelenkt werden kann. Becquerels weiterer Befund, daß durch Fällen von Ba als Sulfat die gesamte Strahlung entfernt wird, ist dadurch begründet, daß sein Präparat in Papier eingeschlossen war, welches α-Strahlen nicht durchläßt. In Wirklichkeit werden durch diese Fällung nur die β-Strahlen entfernt, während die α-Strahlen zurückbleiben. Die nach der Ba-Fällung bleibende Strahlung ist nicht eine sekundäre Strahlung, welche durch U X hervorgerufen wird; denn sie zeigt nach Entfernung des U X keinen merklichen Abfall mit der Zeit, sie muß vielmehr von einem chemisch abtrennbaren Bestandteile her-

[1]) Chem. Soc. J. 81, 860—865; Chem. News 86, 199—200.

rühren. Die Vermutung von Crookes, daß auch UX eine Emanation abgibt, konnte nicht bestätgt werden. *Ba.*

E. Rutherford und H. T. Brooks. Vergleich der Strahlungen von radioaktiven Substanzen [1]). — Die *β-Strahlung des Urans* mit größerem Durchdringungsvermögen wird durch ein magnetisches Feld abgelenkt, und zwar ebenso stark wie Radiumstrahlen. Die *α-Strahlung* wird nicht beeinflußt. Durch Luft werden diese Strahlen weniger absorbiert als durch Metalle. Nach abnehmendem Durchdringungsvermögen durch Metalle und Luft erhält man für die Strahlen folgende Reihenfolge: Erregte Strahlung durch Thor und Radium, Thorium-, Radium-, Polonium- und Uranstrahlen. Zwischen Absorption und D. scheint ein Zusammenhang zu bestehen. Das Emanationsvermögen der Radiumverbb. wächst durch Erhitzen auf schwache Rotglut bis auf das 10000fache. Nach dem Erhitzen auf Weißglut tritt dasselbe nicht mehr ein. Das Emanationsvermögen des Thoriums wächst bis zur Rotglut nur auf das 3- bis 4fache und wird bei Weißglut zerstört. Die Geschwindigkeit der Ionenbildung durch erregte Strahlung ist größer als die durch Emanation, die jene Strahlung erst erregt. Thorium- und Radiumstrahlung sind identisch. *M.*

Henri Becquerel. Über einige Eigenschaften der Strahlung der radioaktiven Körper [2]). — Vom Uran scheinen nur solche Strahlen ausgesandt zu werden, welche durch den Magnet abgelenkt werden. Radium sendet ablenkbare und nichtablenkbare Strahlen aus. Die ablenkbaren sind mit den Kathodenstrahlen identisch und vermögen weißen P in roten umzuwandeln. Bei dem nichtablenkbaren Teile konnte eine solche Wirkung nicht konstatiert werden, weil er vielleicht durch die Glashülle des Präparates zu stark absorbiert wurde. *M.*

F. Giesel. Über Radium und radioaktive Stoffe [3]). — Das *Radium* besitzt carminrote Flammenfärbung und ein glänzendes Flammenspektrum, das sich von dem Funkenspektrum Demarçays unterscheidet. Die Bromabgabe des Radiumbromids ist mit Bildung von Radiumhydroxyd und einer Gasbildung verbunden. Die im festen Salze okkludierten Gase werden beim Auflösen in W. unter Knistern abgegeben. Auch in der Lsg. wird Br frei und Gas entwickelt. Das Gas ist wahrscheinlich Wasserstoff. Reines, entwässertes Radiumbromid phosphoresciert anfangs auf das prächtigste bläulich und liefert ein kontinuierliches Spektrum. Infolge eintretender Färbung läßt die Phosphorescenz bald nach, kann aber durch Erwärmen vorübergehend wieder hervorgerufen werden. Das Gieselsche Polonium unterscheidet sich von dem Marckwaldschen Präparate durch eine Restwirkung. Sehr empfindlich für die *Radiumemanation* ist ein mit Gelatine zubereiteter Sidotblendenschirm. Die Emanation wird nicht durch magnetische, wohl aber durch elektrische Kräfte beeinflußt. *M.*

Frau Curie. Über das Atomgewicht des Radiums [4]). — Aus der Bestimmung des Chlorgehaltes des wasserfreien Radiumchlorids ergab sich das *Atomgewicht des Ra* als Mittel aus drei Versuchen zu 225.

---

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 1—23; Ref. Chem. Centr. 73, II, 417—418. — [2]) Compt. rend. 134, 208—211. — [3]) Ber. 35, 3608—3611. — [4]) Compt. rend. 135, 161—163.

Das Element gehört in die Gruppe der alkalischen Erden und steht im periodischen System unter dem Baryum. *M.*

P. Curie. Über die charakteristische Zeitkonstante des Abfalls der Radioaktivität, welche durch in einer Hülle eingeschlossenes Radium hervorgerufen wird [1]. — Substanzen, welche durch Bestrahlung mit einem Radiumpräparat induziert radioaktiv geworden sind, verlieren ihre Radioaktivität nach der Formel $J = J_0 . e^{-\frac{t}{\theta}}$, wo J_0 die Anfangsintensität, J die Intensität der Strahlung zur Zeit t und θ eine Konstante ist, die zu $4{,}970 . 10^5$ Sek. = 5,752 Tagen bestimmt wurde. Die Intensität der durch Radium induzierten Strahlung sinkt demnach nach 4 Tagen auf den halben Wert. Diese *Zeitkonstante* ist unabhängig von der Art der Induktion und für das Radium charakteristisch. *M.*

E. Rutherford und H. T. Brooks. Das neue Gas aus Radium [2]. — Ebenso wie aus Thoriumverbb. entweicht auch aus Radiumverbb. ein *radioaktives Gas*, dessen Mol.-Gew. die Vff. durch Diffusionsversuche zu bestimmen suchten. Ein Messingrohr war durch einen Schieber in zwei Hälften geteilt. In der einen Hälfte befand sich ein inaktives Gas, in der anderen emanationshaltiges. Nach dem Öffnen des Schiebers wurde beobachtet, mit welcher Geschwindigkeit das inaktive Gas infolge der Diffusion der Emanation leitend wurde. Der Diffusionskoëffizient der Emanation wurde zu 0,08 bis 0,15 gefunden, was einem Mol.-Gew. von 40 bis 100 entspricht. Radiumdampf liegt in der Emanation demnach nicht vor, da dessen Atomgew. höher als das des Ba ist. *M.*

E. Rutherford und F. Soddy. Bemerkung über den Kondensationspunkt der Thorium- und der Radiumemanation [3]. — Leitet man ein Gas über eine radioaktive Substanz, so nimmt es Emanation auf und ist bei gewöhnlicher Temperatur aktiv. Wird das emanationshaltige Gas durch eine spiralenförmige Röhre geleitet, welche durch flüssige Luft gekühlt wird, so ist das austretende Gas infolge der Kondensation der Emanation inaktiv. Die *Kondensationstemperatur der Thoriumemanation* liegt bei — 130°, die der *Radiumemanation* bei — 135°. Demnach scheint die Emanation aus einem wohldefinierten radioaktiven Gase zu bestehen. *M.*

Thomas Tommasina. Über radioaktive Induktion und über die Existenz von Strahlen, welche reflektiert werden, in der Strahlung eines Gemisches von Radium-Baryumchlorid [4]. — Die schnellere Entladung eines Elektroskops unter dem Einfluß von radioaktiver Substanz ist darauf zurückzuführen, daß der Widerstand des umgebenden Mittels vermindert wird, und nicht darauf, daß die umgebende Luft ionisiert wird. Unter den Strahlen, welche ein Radium-Baryumchloridgemisch aussendet, befinden sich solche, welche sich reflektieren lassen und die Eigenschaft besitzen, die elektrische Entladung zu beschleunigen. *M.*

A. Sella. Untersuchungen über induzierte Radioaktivität [5]. — In eine Zink- oder Aluminiumspirale von 12 cm Durchmesser bei 2 mm

[1]) Compt. rend. **135**, 857—859. — [2]) Chem. News **85**, 196—197; Transact. Roy. Soc. Canada [2] 7, 21. — [3]) Chem. News **86**, 291. — [4]) Arch. ph. nat. [4] **13**, 261—273; vgl. auch JB. f. 1901, S. 74. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **11**, I, 57.

Drahtdurchmesser wird ein mit Stanniol überzogener Papiercylinder gebracht, der mit mehreren normal stehenden Nadeln versehen ist. Die Spirale und die Nadeln werden durch eine Influenzmaschine 2 Stdn. aufgeladen, wodurch die Spirale radioaktiv wird, unabhängig davon, ob sie positiv oder negativ aufgeladen war. *M.*

A. Sella. Untersuchungen über induzierte Radioaktivität[1]). — Vf. ändert seine Versuchsanordnung dahin ab, daß er drei Nadeln einer Metallplatte gegenüberstellt und beides wiederum mit den Polen einer Elektrisiermaschine verbindet. Unabhängig davon, ob die Platte positiv oder negativ aufgeladen wird, wird sie nach kurzer Zeit radioaktiv. Die Intensität der Radioaktivität hängt in hohem Maße von dem Zustande der Luft ab. Im Freien und bei geöffneten Fenstern wird die Platte kaum aktiv, stärker bei geschlossenen Fenstern und sehr stark im Keller. Besonders geeignet zur Aktivierung erwies sich eine Kiste von 30 l Inhalt, auf deren Boden sich $^1/_2$ kg Thoriumoxyd befand. Die photographische Einw. der induzierten Platte zeigte, daß die Radioaktivität am stärksten an den Punkten wirkte, welche den Nadeln gegenüberstanden. Es resultierten *radioaktive Kundtsche Figuren.* Ein Teslascher Transformator bewirkte keine Aktivierung der Platte. *M.*

A. Sella. Untersuchungen über induzierte Radioaktivität[2]). — Vf. gibt eine genauere Beschreibung der *radioaktiven Kundtschen Figuren*, welche er durch Einw. seiner induzierten Platte auf die photographische Platte erhalten hat. Er bringt ferner in einen geschlossenen Raum von 300 l Inhalt, der durch Thoriumoxyd induziert worden war, zwei Platten und die entsprechenden Nadeln. Es wurde dann die erste Platte nach dem Aufladen sehr stark aktiv, die zweite Platte nach der späteren Aufladung kaum. Filtriert man die Luft einer Kiste, welche Thoriumoxyd enthält, durch Watte, so wird diese stark radioaktiv, während die filtrierte Luft inaktiv ist. *M.*

A. Sella. Untersuchungen über induzierte Radioaktivität[3]). — Die nach dem Verfahren des Vfs. induzierte Radioaktivität der Platten ist unabhängig von der Natur der verwendeten Metalle. Unter gleichen Ladungsbedingungen ist die Intensität der induzierten Platten unabhängig davon, ob sie positiv oder negativ aufgeladen waren. Die Radioaktivität der positiv geladenen Platte nimmt mit der Zeit etwas schneller ab als die der negativ geladenen. Vf. beschreibt noch Versuche über den Intensitätsabfall der *Thoriumemanation.* *M.*

F. Henning. Über radioaktive Substanzen[4]). — Es wurden vier Drähte von verschieden großer Oberfläche induziert-radioaktiv gemacht, indem sie in Ggw. von Thoriumoxyd in einer als Anode benutzten Messingröhre und in einer anderen vom vierfachen Inhalt kathodisch aufgeladen wurden. Nach 22 stündiger Exponierung wurde die Aktivität mittels eines Quadrantelektrometers gemessen. Bei geringen Ladungsspannungen nimmt die Intensität der Aktivität mit der Oberfläche der induzierten Drähte zu. Bei höheren Spannungen (50 bis 300 Volt) ist der Einfluß der Spannung auf die Aktivierungsintensität nur ein geringer. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß sich bei der Aktivierung ein Gleich-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, I, 242—245. — [2]) Daselbst, S. 369—373. — [3]) Daselbst [5] 11, II, 81—89. — [4]) Ann. Phys. [4] 7, 562—575.

gewichtszustand einstellt, bei dem ebenso viele Emanationsteilchen des Thoroxyds durch Absetzen an der Wandung oder in der Luft verschwinden, wie neue hinzukommen. Bei geringer Spannung nähert sich die Emanation dem Draht nur mäßig, und es setzen sich um so mehr Teilchen an, je größer die Oberfläche ist. Bei starker Spannung nähert sich fast die gesamte Emanation dem aufgeladenen Draht, so daß weder die Größe der Fläche noch des Aktivierungsraumes von Einfluß ist. Bei der Untersuchung von aufgeladenen Metallplatten zeigte es sich, daß die induzierte Aktivität der Dicke der angewendeten Thoroxydschicht ungefähr proportional ist. Beim Vergleich der elektrolytischen Leitfähigkeiten des aktiven und inaktiven Baryumchlorids ergaben sich keine merklichen Unterschiede. *M.*

P. Curie. Leitfähigkeit dielektrischer Flüssigkeiten unter dem Einflusse von Radiumstrahlen und von X-Strahlen [1]). — Sowohl die X-Strahlen wie auch die Radiumstrahlen wirken auf Luft und auf Fll. ein, indem sie ihnen eine gewisse *elektrische Leitfähigkeit* verleihen. Die zu untersuchende Fl. befindet sich in einem cylindrischen Kupfergefäß, welches auf eine hohe Spannung gebracht wird. Im Innern hängt ein Kupferröhrchen, welches mit dem Elektrometer verbunden ist und die radioaktive Substanz enthält. Die Leitfähigkeiten sind in reciproken Ohms für 1 ccm angegeben:

CS_2	P.Ä.	Amylen	CCl_4	Bzl.	flüss. Luft	Vaselinöl
20.10^{-14}	15.10^{-14}	14.10^{-14}	8.10^{-14}	4.10^{-14}	$1,3.10^{-14}$	$1,6.10^{-14}$

Von der Temperatur hängt die Leitfähigkeit nur wenig ab und sinkt von $+10^0$ bis -17^0 um 10 Proz. Die Röntgenstrahlen, die durch eine Cu-Wand in die Fl. eintraten, verhielten sich ebenso wie die Radiumstrahlen. *M.*

Th. Tommasina. Über die Absorption der Radioaktivität durch Flüssigkeiten [2]). — Vf. findet ebenso wie P. Curie, daß die *Leitfähigkeit* von 17 untersuchten dielektrischen Fll. und festen Körpern unter dem Einflusse einer radioaktiven Bestrahlung erhöht wird. *M.*

Henri Becquerel. Über einige chemische Wirkungen der Radiumstrahlen [3]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [4]). *M.*

Berthelot. Versuche über einige durch Radium bewirkte chemische Reaktionen [5]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [6]). *M.*

Berthelot. Studien über das Radium [7]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [8]). *M.*

F. Giesel. Über radioaktives Blei [9]). — Vf. hat aus einer großen Menge Mutterlauge von Baryum-Radiumbromid einen radioaktiven Körper abgeschieden, welcher sich wie Blei verhält, seine Wirksamkeit aber im Laufe eines Jahres nicht verlor. Die spektralanalytische Untersuchung dieser Substanz durch Demarçay ergab vor allem die Anwesenheit von Blei, daneben aber auch zwei neue Linien 3659,6 und

---

[1]) Compt. rend. **134**, 420—423. — [2]) Daselbst, S. 900—902. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 85—86. — [4]) Compt. rend. **133**, 709—711; JB. f. 1901, S. 75. — [5]) Ann. chim. phys. [7] **25**, 458—463. — [6]) JB. f. 1901, S. 75. — [7]) Ann. chim. phys. [7] **25**, 452—458. — [8]) Compt. rend. **133**, 973—976; JB. f. 1901, S. 75. — [9]) Ber. **35**, 102—105.

4116,8, die nicht dem Radium eigentümlich sind. Vf. polemisiert zum Schluß gegen Hofmann und Strauss und gegen die verworrenen Folgerungen, die sie aus ihren unsicheren Resultaten ziehen. *M.*

K. A. Hofmann. Über radioaktive Stoffe. I. Über radioaktives Blei, in Gemeinschaft mit Herrn V. Wölfl [1]). — Um zu einem recht wirksamen *Radiobleipräparat* zu gelangen, lösen Vff. das Bleichlorid, welches man aus Uranmineralien erhält, in 10%iger $Na_2S_2O_3$-Lsg. und filtrieren nach vier Tagen das freiwillig ausgeschiedene, sehr stark aktive Radiobleisulfid ab. Die Aktivität des Präparates halten Vff. für eine primäre, da sie sich immer wieder ersetzt. *M.*

W. Marckwald. Über das radioaktive Wismut (Polonium [2]). — Das Wismut aus Joachimsthaler Pechblende ist radioaktiv und kann durch fraktionierte Fällung und Sublimation angereichert werden. Vf. taucht ein poliertes Bi-Stäbchen in die salzsaure Lsg. des Wismutchlorids, wodurch sich das gesamte radioaktive Metall im Verlaufe einiger Tage auf dem Stäbchen niederschlägt. Die Strahlen dieser Substanz unterscheiden sich von den Radiumstrahlen, da sie nicht durch Hindernisse, wie Papier, hindurchgehen. *M.*

W. Marckwald. Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende [3]). — Das aus dem Wismut der Pechblende abgeschiedene radioaktive Metall steht dem Tellur bedeutend näher als dem Bi. Versetzt man daher die aktive salzsaure Wismutoxychloridlsg. mit einigen Tropfen $SnCl_2$-Lsg., so erhält man nach längerer Zeit schwarzbraune, stark radioaktive Flocken von *Radiotellur.* Zum Schluß polemisiert Vf. gegen Giesel. *M.*

F. Harms. Über die Emanation des Phosphors [4]). — Verschiedene Beobachtungen führen den Vf. zu der Ansicht, daß die Folgerung G. C. Schmidts [5]), wonach die bei der *Phosphor*oxydation auftretende Leitfähigkeit der Luft auf Konvektion von Elektrizität durch die festen nebelförmigen Oxydationsprodd. beruht, nicht richtig sei; Vf. schließt aus seinen Versuchen, daß bei dem chemischen Vorgange der Oxydation des P Ionen oder Elektronen frei werden, ähnlich wie bei höheren Temperaturen bei den chemischen Rkk. in der Flamme. *Rau.*

Eugène Bloch. Emanation des Phosphors [6]). — Barus hat gefunden, daß sich oxydierender Phosphor eine Emanation aussendet, die die umgebende Luft leitend macht. Schmidt hat diese Erscheinung bestritten [7]). Zur Entscheidung der Frage leitete Vf. durchaus trockene Luft mit konstanter Geschwindigkeit über sorgfältig getrockneten P und fand, daß durch die Oxydation des P tatsächlich die Luft leitend wird. Die Geschwindigkeit der gebildeten Ionen ist $^1/_{300}$ mm/sec bei einem Gefälle von 1 Volt cm. In ganz trockener Luft bilden die Ionen keine Wolken oder Nebel, wohl aber in wasserhaltiger Luft, auch wenn sie nicht von W. gesättigt ist. Die Ionen bilden also für den Wasserdampf *Kondensationskerne.* Durch ein elektrisches Feld werden die Nebel wieder zerstreut. Durchleiten der ionisierten Luft durch Glaswolle,

---

[1]) Ber. 35, 1453—1457. — [2]) Daselbst, S. 2285—2288; Chemikerzeit. 26, 895—896. — [3]) Ber. 35, 4237—4238. — [4]) Physik. Zeitschr. 4, 111—113 — [5]) Daselbst 3, 478. — [6]) Compt. rend. 135, 1324—1326; Soc. franç. de Phys. 1903, S. 2—3. — [7]) Physik. Zeitschr. 3, 902.

H_2SO_4-Lsg., KOH-Lsg. usw. verringert ihre Leitfähigkeit, ohne ihre sonstigen Eigenschaften zu beeinflussen. *H. D.*

Kathodenstrahlen. Elektronentheorie. — G. C. Schmidt. Über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen [1]). — Vf. stellt die Hypothese auf, daß die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen auf Salze darauf beruhen, daß ein ins Salzmol. eindringendes Elektron die positive Ladung des Metalls neutralisiert, und daß nun das negative Säureradikal, wenn es flüchtig ist, entweicht. Im Falle der Flüchtigkeit müßte also Reduktion eintreten, sonst nur Dissoziation. Die bei der Wiedervereinigung auftretenden Schwingungen werden als Ursache des Leuchtens der Salze betrachtet. In der Tat findet Vf. auf chemischem Wege, daß bei Bestrahlung der untersuchten Chloride sich bis zu einer Tiefe von etwa 10^{-6} mm unter der bestrahlten Oberfläche die Chlorüre bilden. Diese Zers. ist nicht durch eine Wirkung von ultraviolettem Licht zu erklären, da sie beim Bedecken des Salzes mit einer sehr dünnen Flußspatplatte nicht mehr eintritt. Auch bei NaCl und KCl hält Vf. die Bildung von Subchloriden unter dem Einfluß der Strahlen für erwiesen durch die alkalische Rk. der absolut reinen Salze nach der Bestrahlung, das allerdings nur durch die Verschlechterung des Vakuums wahrscheinlich gemachte Entweichen von Chlor und durch die Gleichheit der Absorptionsspektren der durch Bestrahlen und der durch Erhitzen von NaCl mit Na usw. erhaltenen Präparate. Vf. macht gegen die Ansicht von Goldstein, daß die Färbungen der Salze beim Bestrahlen von einer Dissoziation herrührten, geltend, daß die Salze, obwohl schon im festen Zustande dissoziiert, selbst bei starker Erhitzung farblos bleiben. *Rau.*

G. C. Schmidt. Über die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen [2]). — Vf. untersucht eine Reihe von Salzen daraufhin, ob sie unter dem Einflusse von Kanalstrahlen leuchten, und findet, daß dies unter anderem bei den festen Lsgg. der Fall ist, die auch von Kathodenstrahlen, wenn auch mit anderer Farbe, zum Leuchten erregt werden. Weiter wird gefunden, daß die schon früher beobachtete oxydierende Wirkung der Kanalstrahlen beim Auftreffen auf Metall keine *direkte* Wirkung der Strahlen ist, sondern auf Spaltung von vorhandenem O in die Atome und deren energische Einw. zurückzuführen ist; es wird gezeigt, daß sie nicht durch Erhitzung hervorgerufen wird und auch an Stellen eintritt, von denen die Strahlen abgeschirmt waren. Es besteht also keine Analogie mit dem Verhalten der Kathodenstrahlen. Die edlen Metalle werden nicht oxydiert. — Ist die Gasfüllung des Entladungsrohres Wasserstoff, so tritt Reduktion — aber wiederum nur durch Bildung von atomistischem H — ein, z. B. wird HgCl aus weißem $HgCl_2$ gebildet. Dagegen werden die Na-Salze sowohl in O wie in H unter Auftreten eines die *D*-Linien zeigenden Leuchtens zers. *Rau.*

E. Bose. Bemerkungen über Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden [3]). — Bei Gleichstrombetrieb tritt im Vakuum um den Nernstschen Glühkörper eine blaue

---

[1]) Ann. Phys. [4] 7, 321—332. — [2]) Daselbst [4] 9, 703—711. — [3]) Daselbst, S. 1061—1069.

Lichthülle auf, bei Wechselstrom nicht; dies wird auf Vorhandensein von leitendem Metalldampf im ersten Falle zurückgeführt im Einklang mit der Vorstellung einer elektrolytischen Leitung des Glühkörpers. — Vf. stellt weiter fest, daß in Vakuumröhren Kathodenstrahlen auch dann zu erhalten sind, wenn die Kathode ein Metalloid oder Elektrolyt ist, daß also nicht die Eigenschaft der Metalle, nur Kationen zu bilden, für die Aussendung negativer Elektronen maßgebend ist. Mit einer Bleisuperoxydkathode konnten bei keinem Drucke Kathodenstrahlen erhalten werden. H_2SO_4 und KOH, sowie NaOH zers. sich als Kathoden sowohl wie auch unter dem Aufprall von Kathodenstrahlen unter Entw. von SO_2 bzw. H. *Rau.*

J. Elster und H. Geitel. Notiz über die photoelektrische Wirksamkeit der durch Becquerelstrahlen gefärbten Salze[1]). — Zu den Körpern, die nicht nur unter dem Einflusse von ultraviolettem, sondern auch unter dem des Sonnenlichtes negative Elektronen aussenden, gehören die durch Kathodenstrahlen gefärbten Halogensalze. Die Vff. erwarteten Ähnliches bei den durch Becquerelstrahlen gefärbten Salzen und finden das bestätigt an verschiedenen durch Ra-Strahlen grün bzw. violett gefärbten Präparaten von *Kaliumsulfat.* *Rau.*

L. Benoist. Experimentelle Bestimmung der verschiedenen Arten von X-Strahlen durch das Radiochromometer[2]). — Um die X-Strahlen ihrer Stärke nach zu unterscheiden, hat Vf. ein *Radiochromometer* konstruiert, das aus 12 sektorartig um ein Silberplättchen von 0,11 mm Dicke angeordneten Al-Blättchen von 1 bis 12 mm Dicke besteht. Mit Hilfe eines Fluorescenzschirmes wird untersucht, welcher Al-Sektor ebensoviel Strahlen durchläßt wie das Silberplättchen. Die Strahlen werden nach der Sektorennummer bezeichnet. *M.*

R. Blondlot. Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der X-Strahlen[3]). — Nach einer Methode, welche sich der Römerschen Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit im Prinzip anschließt, hat Vf. gefunden, daß die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der X-Strahlen* von derselben Größe ist wie diejenige der Hertzschen Wellen. *M.*

R. Blondlot. Über die Gleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der X-Strahlen und des Lichtes in Luft[4]). — Die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der X-Strahlen* ist gleich derjenigen der Hertzschen Wellen oder der des Lichtes in Luft. *M.*

R. Blondlot. Beobachtungen und ergänzende Versuche über die Bestimmung der Geschwindigkeit der X-Strahlen. Über die Natur dieser Strahlen[5]). — Vf. bestätigt und ergänzt seine früheren Ergebnisse und weist darauf hin, daß die Hypothese von E. Wiechert und G. Stokes über die *Natur der Röntgenstrahlen* allen Tatsachen Rechnung trägt. *M.*

R. Blondlot. Über die Geschwindigkeit, mit welcher die verschiedenen Arten von X-Strahlen sich in Luft und anderen Medien fortpflanzen[6]). — Die verschiedenen Arten der X-Strahlen, welche sich durch ihre verschiedene Durchdringungsfähigkeit voneinander unter-

---

[1]) Physik. Zeitschr. 4, 113—114. — [2]) Compt. rend. 134, 225—227. — [3]) Daselbst 135, 666—670. — [4]) Daselbst, S. 721—724. — [5]) Daselbst, S. 763—766, 920. — [6]) Daselbst, S. 1293—1295.

scheiden, besitzen innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die gleich der Lichtgeschwindigkeit in Luft ist. *M.*

John O. Heinze jr. Verschiedenheit der photographischen Wirksamkeit der X-Strahlen[1]). — Vf. findet, daß die photographische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen bei konstantem Vakuum mit wachsender Stärke des durch die Röhre fließenden Stromes erst zu-, dann aber wieder abnimmt. *Rau.*

C. T. R. Wilson. Die freiwillige Ionisation der Gase[2]). — Vf. untersuchte die von ihm und Geitel entdeckte freiwillige Ionisation eines in einem geschlossenen Gefäße befindlichen Gases. Der durch diese Ionisation zu erhaltende *Sättigungsstrom* ist proportional der Zahl der in dem Gasvol. pro Sekunde gebildeten Anzahl der Ionen. Vf. fand, daß diese in jedem Gase proportional dem Drucke dieses Gases ist, und daß man beim Vergleich verschiedener Gase ebenfalls Proportionalität zwischen D. und Ionisationsgeschwindigkeit findet. Das letztere ist übrigens auch der Fall, wenn die Gase durch Belichtung mit *radioaktiven* Strahlen ionisiert werden. Nur H_2 macht eine Ausnahme, bei ihm ist das Verhältnis Ionisation/D. etwa 2,5 mal so groß als bei den anderen Gasen. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die Ionisation von Strahlen bewirkt wird, die von den Wänden des einschließenden Gefäßes ausgehen. Er benutzte zu den Versuchen innen versilberte Glaskugeln. *H. D.*

J. Stark. Über Ionisierung von Gasen durch Ionenstoß[3]).

J. Stark. Der Ionenstoß als Ionisator in neueren Versuchen[4]).

J. Stark. Einfluß der Temperatur auf die Ionisierung durch Ionenstoß[5]). — Es hat sich in den letzten Jahren herausgestellt, daß alle Gase, auch bei gewöhnlichem Druck, leiten, besonders wenn sie durch äußere Einw. (durch Ionisatoren) künstlich in einen Zustand hoher Ionisation versetzt werden. Der Elektrizitätstransport durch die Gase geschieht durch Ionentransport, ist also der elektrolytischen Leitung vergleichbar. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden ist, abgesehen von der Größe der Leitfähigkeit, der, daß in Gasen Stromstärke und EMK nicht proportional sind, sondern daß die Stromstärke sich allmählich einem Grenzwerte nähert, der *Sättigungsstromstärke*, der bei weiterer EMK-Erhöhung nicht überschritten wird. Zu den Ionisatoren gehören nun auch die in Bewegung befindlichen Ionen selber, die durch Zusammentreffen mit den Moll. diese unter Bildung neuer Ionen zertrümmern, der *Ionenstoß*. Diesen hat Vf. zum Gegenstand der vorliegenden drei Untersuchungen gemacht. Er gelangt an der Hand zahlreicher Versuche zu folgender Auffassung: *Ionisierungsspannung* ist die Spannungsdifferenz, die ein Ion frei durchlaufen muß, um die zur Ionisierung nötige kinetische Energie zu gewinnen. Sowohl das positive wie das negative Ion können durch ihren Stoß als Ionisatoren wirken, doch ist der Wirkungsgrad des negativen ungefähr 10 mal größer als der des positiven. Die Ionisierungsspannung des positiven Ions gegen Platin in Luft beträgt etwa 340 Volt, die des negativen im Luftinnern etwa

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] **13**, 313—314. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 277—282. — [3]) Ann. Phys. [4] **7**, 417—439. — [4]) Daselbst **8**, 815—828. — [5]) Daselbst, S. 829—841.

50 Volt. Mit Hilfe dieser Anschauungen kann man nun den Verlauf der Stromstärke in Gasen bis zur Funkenentladung plausibel machen. Bei verhältnismäßig geringer EMK wächst der durch das Gas fließende Strom zunächst proportional der Spannung, bis die Sättigungsstromstärke erreicht ist; diese bleibt bei weiterer Steigerung der Spannung konstant, bis schließlich an irgend einer Stelle, die die Ionen frei durchlaufen, die Spannungsdifferenz größer wird als die Ionisierungsspannung. Von da an wächst die Stromstärke schneller als die Spannung, bis schließlich Spitzen-, Büschel- oder Glimmentladung eintritt. Vf. wendet seine Theorie auf die Vorgänge in der positiven Lichtsäule, die Schichtungen in Geisslerschen Röhren, Funkenentladung und ähnliche Erscheinungen an und zeigt, daß die Theorie im wesentlichen die Vorgänge zu erklären gestattet. *H. D.*

J. Stark. Prinzip der elektrolytischen Dissoziierung und Leitung in Gasen, Elektrolyten und Metallen [1]). — Vf. gibt eine Übersicht über die Auffassungen, zu denen die Leitung der Elektrizität durch Gase geführt hat. Insbesondere bespricht er die Auffassung des negativen Ions als eine gesättigte Verb. zwischen Atom bzw. Radikal und Elektron. Die Metallionen sind wenig reaktionsfähige Stoffe, da sie durch den Verlust eines Elektrons entstanden sind und weitere Elektronen ungern abgeben. Vf. unterscheidet zwischen *Elektronionen*, das sind freie negative Elektronen, *Atomionen*, die in der Elektrochemie Ionen genannten positiv oder negativ geladenen Atome oder Radikale, und *Molionen*, solche Atomionen, die noch andere Stoffe angelagert haben, z. B. Ionenhydrate u. dgl. — Gasionen entstehen dadurch, daß die Gasatome unter Zufuhr äußerer Energie ein Elektron frei lassen. An die beiden so entstandenen Teile lagern sich Gasmoll. unter Bildung wenig beweglicher Molionen; ist der Druck des Gases aber klein oder befindet sich das Gas in einem starken elektrischen Felde, so unterbleibt die Anlagerung, es sind folglich nur Atomionen und Elektronionen vorhanden. Befinden sich in dem Gase Salzdämpfe, werden z. B. Salze in eine Bunsenflamme hinein verstäubt, so werden nur die Metallatome von solchem Zerfall betroffen, so daß Metallatomionen und Elektronen vorhanden sind; daher erklärt sich, daß die Leitfähigkeit aller Salze desselben Metalls in einer Bunsenflamme dieselbe ist. Bei der elektrolytischen Dissoziation gibt das Metallatom ein Elektron an das negative Atom ab. In den massiven Metallen befinden sich freie Elektronen, die die Stromleitung fast ausschließlich übernehmen. Vf. bespricht die elektrolytische Abscheidung von Metall im Anschluß an die obigen Auffassungen. *H. D.*

P. Langevin. Untersuchungen über ionisierte Gase [2]). — Die J. J. Thomsonsche Theorie der Elektrizitätsleitung in Gasen, welche Vf. zugrunde legt, verlangt Konstanz des Ausdruckes $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(K_1 + K_2)}$. Hierin sind K_1 und K_2 die Geschwindigkeiten des +-Ions bzw. —-Ions im Felde 1 und α die Geschwindigkeitskonstante des als bimol. Rk. aufgefaßten Vorganges: Neg. Luftion + pos. Luftion = neutr. Mol. α_1, K_1 und K_2 sind selbst konstant. Man ermittelt ε experimentell, indem

[1]) Naturw. Rundsch. 17, 533—536, 549—551. — [2]) Compt. rend. 134, 414—417.

man ein elektrisches Feld in dem Gase zwischen zwei parallelen Metallplatten erzeugt, und bestimmt 1. die anfängliche Elektrizitätsmenge σ auf der Platte, 2. die Elektrizitätsmenge Q, welche diese Platte infolge ionisierender Röntgenstrahlung, die durch eine einzige Entladung hervorgerufen wird, empfängt, 3. die Elektrizitätsmenge Q_0, die in dem Gase durch Bestrahlung frei gemacht wird. Der Unterschied zwischen Q_0 und Q rührt von der teilweisen Vereinigung der Ionen her. Es ist $\frac{Q}{Q_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon Q_0} \log\left(1 + \frac{\varepsilon . Q_0}{\sigma}\right)$; ε ergibt sich als konstant. Es ist ferner

$$\varepsilon = \frac{\text{Anzahl der Rekombinationen zwischen den Ionen}}{\text{Anzahl der Zusammenstöße}}.$$

Die Rekombinationen sind größtenteils auf elektrostatische Anziehung zurückzuführen, sie wären sonst 10^9 mal seltener, als sie tatsächlich sind. *Wö.*

P. Langevin. Über die Wiedervereinigung der Ionen in den Gasen [1]). (Vgl. vorstehendes Referat.). — Da Q_0 nicht direkt gemessen werden konnte, wurden zur experimentellen Bestimmung von ε Q und Q' in zwei Feldern mit den Elektrizitätsmengen σ und $\sigma' = m\sigma$ gemessen; ε ergibt sich dann aus den zwei Gleichungen $\frac{\varepsilon Q}{\sigma} = \log(1 + x)$ und $\frac{\varepsilon Q'}{\sigma'} = \log\left(1 + \frac{x}{m}\right)$. Ferner war Q_0 bei verschiedenen Entladungen in der Crookesschen Röhre stets verschieden. Daher wurden bei derselben Entladung Q und $Q' - Q$ bestimmt in einer Anordnung, welche zwei leitende Gasschichten nebeneinander enthielt, die gleichzeitig von derselben Röhre bestrahlt wurden. *Wö.*

P. Langevin. Über die Beweglichkeit der Gasionen [2]). (Vgl. vorstehendes Referat.). — Vf. bestimmt die Beweglichkeiten der $+$-Ionen und $-$-Ionen folgendermaßen. Die Gasschicht, die sich in einem zwischen zwei parallelen Platten vorhandenen elektrischen Felde befindet, wird einen Augenblick mit Röntgenstrahlen beleuchtet und das Feld nach einer gewissen, sehr kurzen Zeit t, die verändert werden kann, umgekehrt. Haben alle Ionen vor Umkehrung des Feldes ihre Bahn vollendet, so ist die von einer Platte aufgenommene Ladung am größten. Auf diesem Wege wurden t_1 und t_2 — je nach der anfänglichen Richtung des Feldes — bestimmt, und zwar durch Messung der Fallzeit eines Gewichtes, welches automatisch das Einsetzen der ionisierenden Strahlung und das Umschalten des Feldes bewirkte. Die Beweglichkeiten K_1 und K_2 ergeben sich: $K_1 = \frac{d}{t_1 H}$, $K_2 = \frac{d}{t_2 H}$, wobei d = Abstand der Platte und H = Feldstärke ist. *Wö.*

F. Harms. Über eine Methode zur Untersuchung der Leitfähigkeit von Gasen [3]). — Vf. verbessert die Methode von Geitel und Wilson, die darauf beruht, daß man die zeitliche Abnahme der Ladung eines in der zu untersuchenden Luft isoliert stehenden Leiters bestimmt. Vf. benutzt eine an einem Glasfaden aufgehängte Messingkugel. Sie wird durch Anschalten an eine Batterie geladen, der Verbindungsdraht

[1]) Compt. rend. 134, 533—536. — [2]) Daselbst, S. 646—649. — [3]) Physik. Zeitschr. 4, 11—15.

wird entfernt, und die Kugel wird nach genau gemessener Zeit mit dem Elektrometer verbunden. Einige weitere Verbesserungen betreffen die Verhinderung von Rückstandsladungen und des Eintritts fremder Elektrizitätsmengen in das Elektrometer. *H. D.*

J. Elster und H. Geitel. Untersuchungen über die durch die atmosphärische Luft induzierte Radioaktivität [1]). — Die Elektrizitätszerstreuung kann man auf das Vorhandensein von Ionen in der Luft zurückführen. Die *Ionisation der Luft* scheint derselben eigentümlich zu sein und hat mit der induzierten Radioaktivität große Ähnlichkeit. Eine Kondensation der Ionen der Luft erreichten Vff. dadurch, daß sie einen 20 m langen Draht in der Luft mit dem negativen Pol einer Elektrisiermaschine verbanden. Nach 4 Stdn. war der Draht radioaktiv. Die Radioaktivität läßt sich durch einen trockenen oder einen ammoniakalischen Lederlappen abwischen. Das Material des Drahtes ist nebensächlich, hingegen ist die Luft von Einfluß, da besser leitende Luft den Draht stärker aktiv macht als schlecht leitende. *M.*

J. F. Exner. Bericht über die Tätigkeit der luftelektrischen Stationen der Wiener Akademie [2]). — An den Stationen Wien, Triest, Kremsmünster und Innsbruck werden mit registrierenden Instrumenten fortlaufend Aufnahmen über das Potentialgefälle aufgenommen, sowie täglich Messungen über die Zerstreuung der Elektrizität ausgeführt. Vf. beschreibt die Messungen und gibt einige Tabellen über die Ergebnisse. In Innsbruck überwiegen im Gegensatz zu den anderen Stationen die positiven Zerstreuungen. Die Zerstreuung ist größer an Nachmittagen als an Mittagen und ist an Föhntagen besonders groß. *H. D.*

J. Elster. Über gemeinsam mit Herrn Geitel ausgeführte Versuche über induzierte Radioaktivität der atmosphärischen Luft durch positive Potentiale [3]). — Vf. stellte sich die Frage, ob bei positiver Elektrisierung gespannter Drähte in Räumen mit hoher Elektrizitätszerstreuung nicht auch induzierte *Radioaktivität* erzeugt wird. Die Versuche ergaben ein positives Resultat; die Wirkung ist aber schwächer als bei negativer Elektrisierung. *H. D.*

V. H. Geitel. Über einige gemeinsam mit Herrn Elster angestellte Versuche über die elektrische Zerstreuung in der Luft [4]). — Für die elektrischen Zerstreuungsmessungen in freier Atmosphäre ist die Frage von Wichtigkeit, ob die Elektrizitätszerstreuung auch von elektrischen Kräften beeinflußt wird, die nicht mit der Ladung, deren Zerstreuung gemessen werden soll, zusammenhängen. Das ist der Fall. Vf. beschreibt die Messungen und die dazu benutzten Methoden genauer. *H. D.*

H. Ebert. Über die in München im Jahre 1901 02 ausgeführten luftelektrischen Arbeiten [5]). — Vf. beschreibt die dort ausgeführten Zerstreuungsmessungen an verschiedenen Orten. *H. D.*

H. Ebert und P. Ewers. Über die dem Erdboden entstammende radioaktive Emanation [6]). — Es wurden in München aus dem Erdboden Proben entnommen. Dieselben zeigten sich stark ionisiert. Die Kurven, welche den Spannungsverlust in seiner Abhängigkeit von der Zeit dar-

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] 13, 113—128. — [2]) Physik. Zeitschr. 4, 90—93. — [3]) Daselbst, S. 97. — [4]) Daselbst, S. 97—99. — [5]) Daselbst, S. 93—96. — [6]) Daselbst, S. 162—166.

stellen, wurden sowohl für die gesamte als auch für die von CO_2 und H_2O befreite Luft festgestellt. Befreiung der Bodenluft von Methan vermindert die Ionisation, hebt sie aber nicht völlig auf. Wenn die Bodenluft, bevor sie in das Aufbewahrungsgefäß übergeführt wurde, durch Anlegen einer starken elektrischen Spannung von mitgeführten Elektronen befreit wurde, so übte sie trotzdem ionisierende Wirkung aus. Hieraus kann man schließen, daß die wirksamen Elektronen erst aus einer an sich elektrisch neutralen Emanation gebildet werden. *Ba.*

K. v. Wesendonck. Beobachtungen über Elektrizitätszerstreuung[1]). — Vf. beobachtete vom Oktober 1901 bis Ende April 1902 in Berlin in einem NNO-Zimmer die Abhängigkeit der *Elektrizitätszerstreuung* eines auf 206 Volt geladenen Elektrometers von atmosphärischen Einflüssen. Sonnenlicht hat keinen schnellen Verlust der Ladung zur Folge. Trübung ist von großem Einfluß, im Gegensatz zum Barometerstand. Sogenanntes Aprilwetter ist der Aktivität der Luft günstig und befördert die Entladung. Anticyklonales Wetter vermehrt die Elektrizitätszerstreuung nicht, wohl aber Wind. Feuchtigkeit begünstigt an sich nicht die Zerstreuung. *M.*

J. Elster. Über gemeinsam mit Herrn Geitel konstruierte transportable Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität der natürlichen Luft[2]). — Vf. beschreibt den App., sowie einige Messungen. Unter anderem ergab sich, daß die der Erdoberfläche aufgelagerte Luftschicht unausgesetzt von Becquerelstrahlen durchsetzt wird. In der Grenzschicht zwischen Luft und Erde findet daher ständig eine durch Becquerelstrahlen bedingte Neubildung von Ionen statt. *H. D.*

J. Elster und H. Geitel. Über transportable Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität der natürlichen Luft[3]). — Vff. beschreiben eine leicht transportable Hochspannungstrockensäule von 6000 Plattenpaaren aus unechtem Gold- und Silberpapier und ein zur Kontrolle ihrer Spannung dienendes Elektroskop. *Ba.*

J. Elster und H. Geitel. Über eine Verbesserung der Ablesung am Exnerschen Elektroskop[4]). — Bei der früher von den Vff. benutzten Form des Exnerschen Elektroskops war die Skala an der Vorderwand des Gehäuses angebracht. Dies hatte bei der Ablesung vielfach eine die Genauigkeit beeinträchtigende parallaktische Verschiebung zur Folge. Dem wird dadurch abgeholfen, daß die Skala außerhalb des Gefäßes angebracht und durch geeignete Spiegelung in das Innere, und zwar in die Ebene, in der sich die Blättchen befinden, projiziert wird. *Ba.*

E. v. Schweidler. Untersuchungen über den photoelektrischen Strom in Kaliumzellen[5]). — Macht man die Kaliumelektrode einer Elster und Geitelschen Kaliumzelle zur Kathode eines Stromkreises, so wird die Beziehung zwischen EMK und dem photoelektrischen Strom durch eine Kurve dargestellt, die einen Wendepunkt hat. Der Strom wächst unterhalb einer gewissen Spannung langsamer, oberhalb derselben rascher als die EMK. Vf. stellte physikalische Messungen über

---

[1]) Naturw. Rundsch. 17, 301—304. — [2]) Physik. Zeitschr. 4, 96—97. — [3]) Daselbst, S. 138—140. — [4]) Daselbst, S. 137—138. — [5]) Daselbst, S. 136—137.

den Einfluß der Art der Lichtquelle auf die Funktionen zwischen Strom und Spannung an. *H. D.*

Georges Moreau. Über die Geschwindigkeit der Ionen in einer salzhaltigen Flamme[1]). — Untersucht werden: KCl, KOH, KNO_3, K_2SO_4, NaCl, NaOH, $NaNO_3$, Na_2SO_4. Es zeigt sich, daß die Beweglichkeit des negativen Ions für eine gegebene Konz. unabhängig von dem positiven Radikal ist. Für jede Gruppe von Salzen nimmt sie merklich ab, wenn die Konz. bei konstanter Temperatur wächst. Für sehr geringe Konzz. strebt sie demselben Grenzwert für die K- und Na-Salze zu. Diese Ergebnisse beweisen deutlich die Existenz eines einzigen negativen Ions für alle Alkalisalze. Seine Beweglichkeit ist eine Funktion seiner Konz. Die Annahme von Arrhenius, daß dieses Ion das durch Hydrolyse der verdampften Salze gebildete OH-Ion ist, widerspricht den Beobachtungen des Vf. *Ba.*

Georges Moreau. Ionisation von salzhaltigen Flammen[2]). — Vf. untersucht die Ionenbeweglichkeiten in einer mit Salzdämpfen beladenen Flamme. Vf. findet, daß die Beweglichkeit des Kations bei bestimmter Konz. vom Anion unabhängig ist, was im wesentlichen schon von Arrhenius konstatiert war; für sehr geringe Konzz. strebt die Beweglichkeit einem Grenzwert zu, der für K und Na derselbe ist. Vf. stellt diese Leitfähigkeit in Analogie zu derjenigen von H_2, der mit einem glühenden Faden in Berührung steht, oder eines Gases, das mit einem von ultraviolettem Licht bestrahlten Metall in Kontakt steht. Vf. nimmt wie Thomson an, daß durch die Berührung mit den glühenden Pt-Elektroden Korpuskeln entstehen, die die Salzdämpfe ionisieren. *H. D.*

Georges Moreau. Über den Halleffekt und die Beweglichkeit der Ionen in salzhaltigen Dämpfen[3]). — Vf. berechnet aus der Beweglichkeit der Ionen in Salzdämpfen den Halleffekt und findet ähnliche Werte, wie Marx sie experimentell gefunden hat[4]). Weil die negativen Ionen eine sehr viel größere Beweglichkeit haben als die positiven, ist vorauszusehen, daß der Einfluß des Metalls im Salz auf die Leitfähigkeit überwiegt, was auch Arrhenius gefunden hat. Die Geschwindigkeit der negativen Ionen sinkt mit wachsender Salzkonz. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen ist von der Natur des Salzes und der Konz. der Lsg. unabhängig und beträgt 80 cm sec. Diejenige der negativen Ionen ist bei Verwendung von 1 n-K- oder Na-Salzlsg. 666 cm sec, bei $^1/_{250}$ n-Lsg. 1320 cm sec für 1 Volt cm. *H. D.*

Harold A. Wilson. Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen[5]). — Vf. hat die Leitfähigkeit der Dämpfe folgender Salze bei verschiedenen Temperaturen gemessen: CsCl, Cs_2CO_3, RbJ, Rb_2CO_3, KJ, KBr, KF, K_2CO_3, NaJ, NaBr, NaCl, Na_2CO_3, LiJ, LiBr, LiCl, Li_2CO_3. Die Elektroden waren zwei konzentrische Pt-Röhren, die geheizt wurden. Zwischen ihnen strömte Luft, die die genannten Salzdämpfe führte. Bei gleichbleibender EMK = 840 Volt und wachsender Temperatur steigt die Stromstärke zunächst langsam, von 1200° ab schnell, um von 1350° ab konstant zu bleiben. Letzteres ist der

---

[1]) Compt. rend. **134**, 1575—1577. — [2]) Daselbst **135**, 898—900. — [3]) Daselbst, S. 1326—1328. — [4]) Ann. Phys. **2**, 798 (1900). — [5]) Phil. Mag. [6] **4**, 207—214; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 618.

Sättigungsstrom, dessen Größe von Temperatur- und EMK-Änderung wenig beeinflußt wird. Der Sättigungsstrom ist proportional der Konz. der in den Luftstrom hinein verstäubten Lsg. und umgekehrt proportional dem elektrochemischen Äq. des Salzes. Vf. bestimmte die durch den elektrischen Strom mitgeführte Salzmenge und fand, daß die Elektrizitätsmenge 96540 Coulombs von einem g-Äq. des Salzes tansportiert wird. Das Faradaysche Gesetz gilt also auch bei der Elektrolyse von Dämpfen in vollem Umfange. Es fragt sich, ob die Salzdämpfe ebenso in die Ionen dissoziiert sind wie die gelösten Salze und ob diese Ionen den Strom transportieren; oder ob eine Mol., ohne zu dissoziieren, an die Elektrode lediglich ein Elektron abgibt und somit positiv elektrisch geladen zurückbleibt. Letztere Annahme findet eine Stütze in der sehr viel größeren Geschwindigkeit des negativen Ions gegenüber dem positiven Ion in den Dämpfen. *H. D.*

P. Lenard. Über die Elektrizitätsleitung in Flammen [1]). — Vf. schreibt die Färbung, die der Bunsenflamme durch Salze erteilt wird, den positiven Ionen zu. Bringt man eine etwa mit NaCl gefärbte Flamme in ein elektrisches Feld, dessen Kraftlinien horizontal verlaufen, so beobachtet man nach der Seite der negativen Elektrode hin einen leuchtenden Auswuchs; dieser enthält positive leuchtende Träger, die durch das elektrische Feld aus ihrer aufwärts gerichteten Bahn abgelenkt werden. Aus dem Winkel, um den diese positiven Träger aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt sind, der Geschwindigkeit des Gasstromes und der Feldstärke läßt sich die Beweglichkeit der Träger berechnen. Vf. findet so für die rot leuchtenden positiven Li-Träger 0,08 cm/sec für 1 Volt/cm. Die Beweglichkeiten der negativen Flammenionen sind nach übereinstimmenden Messungen von Moreau [2]) und Wilson [2]) von der Größenordnung 1200 cm/sec für 1 Volt/cm. Vf. spricht die Ansicht aus, daß in Flammen eingeführte Metalldämpfe Kathodenstrahlen aussenden bzw. radioaktiv sind. *H. D.*

W. Wien. Über positive Elektronen [3]). — Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Forschungen über positive Elektronen. Auch in Gasen gehen die beiden Elektrizitäten in entgegengesetzter Richtung. Die von der Anode kommenden positiven Teilchen gehen durch die Kathode hindurch, wenn diese durchlöchert ist, und lassen sich wie Kathodenstrahlen untersuchen. Sie sind schwerer als die Teilchen der Kathodenstrahlen. Fallen sie auf Glas, so bewirken sie Fluorescenz. Sie scheinen nicht einheitlich zu sein, denn sie werden nicht gleich stark abgelenkt, wenn sie in ein magnetisches oder elektrostatisches Feld geraten. Die am stärksten ablenkbaren Teilchen haben ein Verhältnis zwischen Ladung und Masse von etwa gleicher Größe wie das Wasserstoffion. Vielleicht sind auch hier Wasserstoffionen die Elektrizitätsträger, selbst in den Fällen, wo man den H und das H_2O vollkommen aus den Entladungsröhren entfernt zu haben glaubt. Die Fluorescenz, die durch die positiven Strahlen in Gasen erzeugt wird, hat verschiedene Farbe, je nach der Natur des Gases. ZnO wird durch die Anodenstrahlen bleibend gelb gefärbt und verliert dabei Sauerstoff. *H. D.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 642—650. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 585—590.

William Crookes. Radioaktivität und Elektronentheorie [1]). — Vf. erbringt den Nachweis, daß die von radioaktiven Stoffen ausgesandten Elektronen sich in bezug auf Diffusion wie Gase verhalten, d. h. sich nach allen Seiten zerstreuen, wenn sie nicht von undurchdringlicher Materie eingeschlossen werden. Er brachte zwei gleiche radioaktive Präparate in einen geschlossenen Kasten, dessen Glasdeckel unten einen photographischen Film trug. Das eine Präparat war in eine Bleiröhre eingeschlossen, die oben offen war und deren oberer Rand bis an den Film reichte. Hier war also eine Diffusion nach den Seiten hin ausgeschlossen. Vf. fand, daß der über dem Bleirohr befindliche Teil des Films ganz erheblich stärker geschwärzt wurde als der übrige Teil. Die von dem uneingeschlossenen Präparat entweichenden strahlenden Teilchen diffundieren also nach allen Seiten auseinander. Uran X gab den größten Diffusionskoëffizienten, Ra einen mittleren und Polonium den kleinsten. Wie für Thor bereits bekannt ist, wies Vf. auch für Ra und Actinium nach, daß ein Luftstrom die emittierten Elektronen wegzuführen vermag. Eine Ra-Verb., in Quarz im Vakuum eingeschlossen, hat keine färbende Wirkung auf den Quarz, während Glas von den Strahlen rosa gefärbt wird, und zwar nicht bloß oberflächlich. Poloniumstrahlen werden durch Luft sehr stark absorbiert. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Schwärzung einer von Poloniumstrahlen getroffenen und entwickelten Platte nach 144stündiger Exposition noch nicht zu merken, wenn die Entfernung zwischen Präparat und Platte 4 mm beträgt; bei 2 mm Abstand ist sie etwa 14 mal so klein als bei 1 mm. Nach Strutt bestehen die von den Präparaten ausgehenden Strahlen aus leicht ablenkbaren negativen Elektronen geringer Masse und großer Geschwindigkeit oder aus positiven Teilchen größerer Masse und geringerer Geschwindigkeit, die nicht ablenkbar sind; Ra sendet beide Arten aus, Polonium positive, Actinium negative Teilchen. Ag, Au und Pt verflüchtigen sich aus analogem Grunde schnell, wenn sie im Vakuum zum negativen Pol eines Induktoriums gemacht werden, nicht, wenn sie den positiven Pol bilden. Eine davor gestellte Glimmerplatte nimmt einen Metallspiegel an, bestehend aus abgelagerten positiv geladenen Metallteilchen. Macht man in die Glimmerplatte ein Loch, so phosphoresciert die gegenüberliegende Glaswand stark infolge der negativen Strahlung, wird aber nicht geschwärzt. Vf. erklärt das dadurch, daß nur die negativen Teilchen bis zu der Glaswand gelangen, daß aber durch ihre Abspaltung positive Masseteilchen entstehen, die zwar auch abgeschleudert werden, aber nicht weit gelangen und sich als Spiegel auf der Glimmerplatte ablagern. Diese Abschleuderung von Teilchen bringt die Elektrode, z. B. Ag, zum lebhaften Glühen, das aber sofort aufhört, sowie der Strom abgestellt wird. Die Temperatur muß dort sehr hoch sein, weil Diamant als Pol oberflächlich graphitiert wird, wozu eine Temperatur von mindestens 3600° erforderlich ist. *H. D.*

W. Kaufmann. Die magnetische und elektrische Ablenkung der Becquerelstrahlen und die elektromagnetische Masse der Elektronen [2]). —

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 413—422; Electrician **48**, 777—779; Nature **65**, 400—402; Chem. News **85**, 109—112; vgl. auch JB. f. 1901, S. 79. — [2]) Compt. rend. **135**, 577—579.

Die Strahlen eines Radiumpräparates werden durch ein Feld von 2000 bis 5000 Volt abgelenkt und außerdem durch ein senkrecht darauf stehendes elektromagnetisches Feld. Das Spektrum, welches nach dieser „*Methode der gekreuzten Spektren*" erhalten wird, wird photographisch aufgenommen. Aus der Form dieses Spektrums läßt sich die elektrische und die magnetische Ablenkung der Strahlen bzw. der Elektronen entnehmen. Es geht daraus dann hervor, daß die Masse des Elektrons völlig elektromagnetisch ist und aus einer elektrischen Ladung besteht, welche auf ein Vol. oder eine Oberfläche von sehr kleinen Dimensionen (10^{-13} cm) verteilt ist. Für das Verhältnis Ladung ε zur Masse μ ergibt sich der Wert $1{,}84 . 10^7$ (elektromagnetische Einheit), während für Kathodenstrahlen $1{,}865 . 10^7$ gefunden wurden. *M.*

Gustav Platner. Die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und ihre Bedeutung für die Elektrolyse [1]. — Vf. bekämpft mit ungeeigneten Mitteln die Elektronentheorie. *H. D.*

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Franz Streintz. Leitvermögen und Atomwärme der Metalle [2]. — Vf. sucht Beziehungen zwischen den Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit der Metalle, die nach neueren Messungen bis zu sehr tiefen Temperaturen bekannt sind, und sonstigen Eigenschaften, besonders dem Atomgew. und der Atomwärme. In der Reihe Pt, Hg, Te, Bi nimmt der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit von 0,00367 auf 0,00411 zu; Gold nimmt eine Ausnahmestellung ein. In der Reihe Pd, Ag, Cd, Sn nimmt er von 0,00354 auf 0,00440 zu. Die Temperaturkoëffizienten der Wärmeleitfähigkeit und die Smpp., sowie auch die Temperaturkoëffizienten der Atomwärme nehmen in gleicher Reihenfolge ab. *H. D.*

R. J. Strutt. Elektrische Leitfähigkeit von Metallen und ihren Dämpfen [3]. — Flüssiges *Quecksilber* hat bei Zimmertemperatur einen spez. Widerstand von 10^{-4} Ohm, Hg-Dampf bei Gelbglut unter Atmosphärendruck etwa $8 . 10^{11}$ Ohm. Der spez. Widerstand des gesättigten Hg-Dampfes bei Rotglut ist $4 . 10^6$ Ohm, bei Atmosphärendruck etwa 10^{13}, so daß eine starke Abnahme des spez. Widerstandes des Dampfes mit der Temperatur vorhanden ist. Flüssiges Hg bei Rotglut hat 0,25 Ohm, sein Widerstand ist also erheblich größer als der des Hg-Dampfes, aber kleiner als der des flüssigen Hg bei Zimmertemperatur. Die Leitfähigkeit von *Arsen*dampf liegt in derselben Größenordnung wie die des Hg-Dampfes. Eine Bestimmung des kritischen Punktes des Hg gelang nicht. Beim Smp. des Ag ließen sich in der Quarzröhre noch deutlich die beiden Phasen, Fl. und Dampf des Hg, unterscheiden. Bei stärkerer Erwärmung trat Explosion ein. Auch die kritische Temperatur des As ließ sich nicht bestimmen. *H. D.*

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 9, 123—129; Ref. Chem. Centr. 73, II, 922. — [2]) Ann. Phys. [4] 8, 847—853; Elektrotechn. Zeitschr. 1902, S. 833. — [3]) Phil. Mag. [6] 4, 596—605; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1442.

W. Williams. Über die Temperaturkoëffizienten des elektrischen Widerstandes reiner Metalle und über verwandte Gegenstände[1]. — Vf. sucht einfache Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften der Metalle zu finden, z. B. spez. Widerstand bei 0°, Maximalvalenz, Atomvol., Smp. Es bestehen solche Beziehungen bei einzelnen Gruppen, versagen aber bei anderen, ohne daß ein plausibler Grund dafür angeführt werden könnte. *H. D.*

F. A. Schulze. Über das Verhalten einiger Legierungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz[2]. — Während für die reinen Metalle Untersuchungen über ihr Verhalten zum Gesetz von Wiedemann und Franz (Proportionalität zwischen elektrischer und Wärmeleitfähigkeit) reichlich vorliegen, sind von Legierungen bisher nur wenig untersucht. Vf. gibt eine Literaturübersicht über die Untersuchungen von Metallen und Legierungen. Vf. bestimmt das Wärmeleitvermögen und das elektrische Leitvermögen an einer Anzahl von Legierungen. Die Legierungen von Bi und Pb, sowie von Bi und Sn haben die gleiche Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis, sowohl in bezug auf die thermische, wie auf die elektrische Leitfähigkeit. Beide Leitfähigkeiten sinken bei kleinen Zusätzen von Pb bzw. Sn schnell unter diejenigen des reinen Bi herab und steigen dann bei weiterem Zusatz von Pb und Sn langsam zu denjenigen der reinen Metalle auf. Das tatsächliche Leitvermögen für Elektrizität und für Wärme ist stets kleiner als das nach der Mischungsregel berechnete. Das Gesetz von Wiedemann und Franz gilt nur für diese Legierungen, soweit es für reines Bi gilt. Bei Legierungen von Sn und Zn lassen sich beide Leitfähigkeiten annähernd nach der Mischungsregel berechnen. Alle Metalle lassen sich ebenso wie für die elektrische Leitfähigkeit auch für das Wärmeleitvermögen anscheinend in zwei Gruppen teilen: 1. Zn, Sn, Pb, Cd; 2. alle übrigen Metalle. Die Legierungen von Metallen der Gruppe I untereinander leiten die Wärme im Verhältnis ihrer Volumina in der Mischung. Diejenigen aus Metallen der Gruppe II untereinander oder mit solchen der Gruppe I leiten die Wärme schlechter, als die Mischungsregel ergibt. Das gilt natürlich nur für die relativ wenigen Legierungen, die Vf. gemessen hat; es ist nicht ausgeschlossen, daß sich bei weiteren Messungen Ausnahmen herausstellen. *H. D.*

Emil Bose. Über die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern[3]. — Die große Lebensdauer der elektrolytisch leitenden Glühkörper der *Nernstlampen* läßt sich nur durch eine Art Reststrom erklären, d. h. dadurch, daß das kathodisch abgeschiedene Metall durch den Sauerstoff der umgebenden Luft sofort wieder oxydiert wird. Brennt man die Lampen im Vakuum, so fällt die Wiederoxydation fort, die Leitfähigkeit des Stiftes steigt erheblich und seine Lichtaussendung nimmt infolge des geringeren Voltverbrauchs ab. Läßt man Luft hinzu, so stellt sich der ursprüngliche Zustand wieder her. Im Vakuum wird der Stift schließlich schwarz und metallisch glänzend. Daß es sich nicht etwa um eine Dissoziation der Oxyde bei hohen Temperaturen handelt, geht daraus hervor, daß beim Brennen mit Wechsel-

---

[1]) Phil. Mag. [6] 3, 515—532; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1308. — [2]) Ann. Phys. [4] 9, 555—589. — [3]) Daselbst, S. 164—184.

strom alle diese Erscheinungen fortbleiben; sie sind also elektrolytischer Natur. Der Stift brennt auch in Luft an der Kathodenseite stets am dunkelsten, auch wohl eine Folge der Metallabscheidung, die nicht schnell genug durch den O_2 wieder rückgängig gemacht wird; durch das Metall wird der Spannungsverbrauch und die Lichtemission dort kleiner. Ein durch Gleichstrom im Vakuum geschwärzter Stift wird bei Behandlung mit Wechselstrom allmählich wieder weiß; er verbraucht den noch vorhandenen O_2 und verstärkt dadurch das Vakuum. *H. D.*

E. van Aubel. Elektrischer Widerstand von Schwefelblei bei tiefer Temperatur [1]). — Das Sulfid wurde zu Cylindern gegossen, an den Enden mit Messingzwingen versehen und in bezug auf den spez. Widerstand gemessen. Derselbe nimmt zwischen 81 und — 188° von 588 auf 107,5 ab. Bleiglanz zeigt umgekehrtes Verhalten. *H. D.*

E. van Aubel. Widerstand schlechter Leiter bei tiefen Temperaturen [2]). — Vf. hat vor, eine Reihe von *Metallsulfiden* auf den Temperaturkoëffizienten ihres spez. Widerstandes hin zu untersuchen. Er gibt zunächst die Zahlen für *Pyrit*. Der Widerstand nimmt mit abnehmender Temperatur zu, jedoch beschleunigt; die Zunahme wird größer bei tieferen Temperaturen. Pyrit leitet aber noch bei der Temperatur der flüssigen Luft. *H. D.*

J. Guinchant. Widerstand von Metallsulfiden [3]). — Vf. bestimmte den Widerstand von metallähnlichen Metallsulfiden, um einen Beitrag zu der Frage zu liefern, ob die Leitung in denselben elektrolytisch oder metallisch ist. Er nahm zunächst die Bestimmung des Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit in Angriff, warnt aber mit Recht davor, aus der Richtung des Temperaturkoëffizienten, ob negativ oder positiv, Schlüsse auf die metallische oder elektrolytische Natur der Leitfähigkeit zu ziehen. Stäbe der Sulfide von Sn, Fe, Cu, Sb und Ag von 5,5 mm Durchmesser und 7 cm Länge wurden bei verschiedenen Temperaturen gemessen. *Bleisulfid*, Smp. = 1015°, Sdp. = 1085°. Zwischen — 25 und 100° verläuft die Temperaturkurve des spez. Widerstandes ϱ geradlinig: $\varrho_t = 0{,}000298\,(1 + 0{,}00501\,t)$, ändert sich aber außerhalb dieser Temperatur so, daß man für unter — 100° ein Minimum des Widerstandes voraussehen kann. *Zinnsulfid* leitet viel schlechter als PbS. Es schmilzt bei 1000°, kocht bei 1090°. Der Widerstand wächst mit abnehmender Temperatur, scheint aber nach dem Smp. zu konst. werden zu wollen. Zwischen 0 und 100° gilt die Formel: $\varrho_t = 1071\,(1 - 0{,}00662\,t)$. *Eisensulfid* schm. bei 925° und leitet schon bei tiefen Temperaturen recht gut. Der Widerstand nimmt mit der Temperatur bis 550° ab, wächst dann, um bei 870° denselben Wert zu haben wie bei 200°. Beim Abkühlen sind die Widerstände etwas kleiner als bei denselben Temperaturen während des Anwärmens. Zwischen 0 und 100° kann man aber setzen: $\varrho_t = 0{,}1114\,(1 - 0{,}00798\,t)$. Die anderen Sulfide verhalten sich ähnlich, je nach der Größe ihrer Leitfähigkeit. Für alle wächst die Änderung des Widerstandes $\frac{d\varrho}{dt}$ kontinuierlich mit der Temperatur, um in der Nähe von 0° einen Wert zu

[1]) Compt. rend. 135, 734. — [2]) Daselbst, S. 456—457, 640. — [3]) Daselbst 134, 1224—1226.

passieren, der um so größer ist, je größer der spez. Widerstand selber ist. Dieser Anfangswert ist positiv und bleibt positiv bei den guten Leitern, ist aber negativ bei schlechten Leitern; bei diesen wächst er mit der Temperatur, wird Null und ändert sein Zeichen, wenn die Leitfähigkeit einen genügend kleinen Wert hat. Es scheint also, daß das Vorzeichen des Temperaturkoëffizienten von der Größe des spez. Widerstandes abhängt, und nicht von Begleiterscheinungen, wie elektrolytische Vorgänge usw. Diese Abhängigkeit des Temperaturkoëffizienten von der Leitfähigkeit selbst ist höchst interessant, da sie sich nach Kohlrausch ebenfalls bei den wäss. Lsgg. wiederfindet. (Vgl. S. 150.) *H. D.*

Franz Streintz. Über die elektrische Leitfähigkeit von gepreßten Pulvern. II. Leitfähigkeit von Metalloxyden und Sulfiden [1]). — Nach der elektromagnetischen Lichttheorie muß die Leitfähigkeit von hellen Substanzen, weiß, gelb, rot, grau, sehr klein sein. Aber es gibt auch dunkle Stoffe, schwarze, braune und dunkelgraue, die bei gewöhnlicher Temperatur Nichtleiter sind. Vf. preßte Pulver von PbO_2, MnO_2, $PbO_2 4MnO_2$, Ag_2O_2, Mn_2O_7, CuO, Fe_3O_4, Ni_2O_3, Co_2O_3, U_3O_8, Mo_2O_3, MnO, Mn_2O_3, CdO, CoS, Sb_2S_3, NiS, FeS, PbS, Cu_2S, CuS, MoS_2, HgS, Ag_2S zu Stäben und bestimmte die spez. Leitfähigkeit. Es gehören nur solche Pulver zu den Leitern erster Klasse, die sich durch Druck zu zusammenhängenden Stiften von metallischem Glanz und metallischer Härte pressen lassen. Es ist technisch wichtig, daß demnach die Eigenschaft eines guten Polarisators, Leitfähigkeit und Stabilität parallel gehen. Die bei gewöhnlicher Temperatur gut leitenden Stoffe haben kleine Temperaturkoëffizienten, die schlecht leitenden große, z. B. PbS, HgS, Ag_2S, MnO_2. Bei einer dem Stoff eigentümlichen Temperatur steigt die Leitfähigkeit plötzlich stark an. Je höher ein Metall oxydiert ist, desto besser leitet das Sulfid bzw. Oxyd, Superoxyde also besser als Oxyde. Elektrolyse oder Polarisation war nicht sicher nachzuweisen. Die Pulver von elektrolytischem PbO_2 hat in gepreßter Form (D. = 8,4, massives hat etwa 9) den Widerstand 2,3 Ω pro m und qmm, doppelt so viel als Hg; der Temperaturkoëffizient ist + 0,00065. MnO_2 leitet schlecht (64000 Ω); Ag_2O_2, CuO, Ni_2O_3 und Co_2O_3 sind Nichtleiter. *H. D.*

F. Streintz. Das Leitvermögen von Bleiglanz und Silberglanz [2]). — Vgl. voriges Referat. *H. D.*

Will. G. Hormell. Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen [3]). — Die D.CC. der Paraffine sind um so größer, je höher die Smpp. sind. Für ein gegebenes Paraffin wächst die Konstante mit der D.; mit wachsender Temperatur nimmt sie schnell ab von 30° unter dem Smp. bis 20° über demselben. Mit abnehmender Wellenlänge der für die Messung benutzten elektrischen Wellen nimmt die D. C. zu, ist für kurze Lichtwellen größer als für kurze elektrische Wellen und läßt sich aus der Formel von Cauchy berechnen. Im übrigen ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit hauptsächlich von physikalischem Interesse. *H. D.*

P. Drude. Verbesserung des Apparates zur Messung der Dielektrizitätskonstanten mit Hilfe elektrischer Drahtwellen [4]). — Vf. hat in

---

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 854—885; Wien. Akad. Ber. 111, 345—377; Physik. Zeitschr. 4, 106—108. — [2]) Physik. Zeitschr. 4, 106—108. — [3]) Phil. Mag. [6] 3, 52—67; Ref. Chem. Centr. 73, I, 342. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 635—637.

seinem früher beschriebenen App.[1]) die Funkenstrecke des Wellenerregers mit dem Induktorium gespeist. Man bekommt bessere Resultate, wenn man statt dessen einen Teslatransformator wählt. *H. D.*

W. Hittorf. Bemerkungen über die Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen während der Elektrolyse ihrer Lösungen; das Verhalten der Diaphragmen bei derselben [2]).

W. Hittorf. Das Verhalten der Diaphragmen während der Elektrolyse wässeriger Lösungen [3]). — Die Abweichungen neuerer Überführungsmessungen von den klassischen Messungen des Vfs. erklären sich aus dem verschiedenen Verhalten der in die Strombahn geschalteten Diaphragmen. Da sich die Fl. gegen ein Tondiaphragma positiv lädt, weil sie eine höhere D.C. hat als diese, wandert sie kataphoretisch durch die Tonwand zur Anode hin. Tut sie es unverändert, so hat das keinen Einfluß auf die Überführungsmessung, was bei Ton der Fall ist. Bei anderen Stoffen, besonders bei tierischen Membranen, ist das anders. So wandert durch eine Darmhaut konz. $CdCl_2$-Lsg. in Richtung des negativen, verd. $CdCl_2$-Lsg. in Richtung des positiven Stromes. Dadurch wird die Lsg. durch das Diaphragma in eine konz. und eine verd. Lsg. geschieden, deren erstere auf der Anoden-, letztere auf der Kathodenseite erscheint, und so die Messungen vollständig fälscht. Man kann den Vorgang an Schlierenbildungen beobachten. So ergab eine $CdCl_2$-Lsg. von 1 Mol./9,9 Liter ohne Diaphragma die Überführungszahl 0,435, mit Tondiaphragma 0,432 und mit Darmhaut 0,257. Die alten Messungen des Vf. von $CdCl_2$ und anderen ternären Haloiden sind also nicht einwandsfrei. Bei $CuSO_4$ und KCl ist die Wirkung der Darmhaut sehr gering. *H. D.*

W. Nernst und E. H. Riesenfeld. Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel [4]). — Bereits nach anderer Quelle besprochen [5]). *H. D.*

E. H. Riesenfeld. Bestimmung der Überführungszahl einiger Salze in Phenol [6]). — Das Wesentliche der Arbeit ist bereits nach anderer Quelle besprochen [7]). Nachzuholen ist, daß die Überführungszahl von KJ, KCl und KBr in Phenol dieselbe ist, nämlich 0,81, diejenige von LiCl 0,77. *H. D.*

W. Hittorf. Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel" [8]). — Entgegen einer Bemerkung von Riesenfeld (s. die vorigen Referate), daß die von Hittorf bei Überführungsmessungen an Membranen gefundenen Konzentrationsänderungen ebenfalls darauf zurückzuführen seien, daß es sich an den Membranen um die Grenzflächen zweier verschiedener Lösungsmittel handelt, stellt Hittorf fest, daß es sich bei den Membranen nicht um ein anderes Lösungsmittel handelt. Das Lösungsmittel sei vielmehr das von den

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 23, 270; JB. f. 1897, S. 246. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 613—629; Arch. néerl. sc. exact. et nat. [2] 6, 671—688. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 481—482. — [4]) Ann. Phys. [4] 8, 600—608. — [5]) Gött. Nachr. 1901, S. 54; JB. f. 1901, S. 118. — [6]) Ann. Phys. [4] 8, 609—615. — [7]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 644; JB. f. 1901, S. 118. — [8]) Ann. Phys. [4] 9. 243—245.

Membranen aufgenommene W. Zur Prüfung benutzte Vf. eine dicke Gelatineschicht als Diaphragma; in ihr bleibt die Überführungszahl unverändert. An $CdCl_2$ fand er z. B. mit Gelatinediaphragma für die Überführungszahl des Chlors 0,551, während man ohne dasselbe 0,564 bis 0,568 findet. *H. D.*

P. Straneo. Messung der elektrolytischen Diffusion, der Überführungszahlen und der Beweglichkeit der Ionen [1]. — Vf. beschreibt eine Methode, welche die Zahlen für die in der Überschrift genannten Größen ergeben, ohne daß die oft störenden Diaphragmen nötig sind, sowie ohne Erzeugung großer Konzentrationsverschiebungen. Zwei Zinkamalgamelektroden, die dicht übereinander stehen und zwischen sich $ZnSO_4$-Lsg. enthalten, werden eine Zeitlang mit geringen Strömen geladen, dann eine Zeitlang isoliert gelassen. Während beider Vorgänge wird von Zeit zu Zeit durch ein Voltmeter die Spannung zwischen beiden Elektroden gemessen. Aus der Kurve des Potentialanstiegs mit der Zeit der Ladung wird der schließlich stationäre Zustand zwischen Ladung und der Konvektion durch Diffusion ermittelt, aus der Kurve des Potentialabfalls mit der Zeit des Isoliertstehens das logarithmische Dekrement entnommen. Aus beiden läßt sich die Diffusionskonstante, die Überführungszahl des Anions und der Absolutwert der Ionenbeweglichkeiten berechnen. Die mit der Methode erhaltenen Zahlen für $ZnSO_4$ stimmen recht gut mit den nach anderen Methoden gewonnenen überein. *H. D.*

B. D. Steele und R. B. Denison. Die Überführungszahl sehr verdünnter Lösungen [2]. — In Lsgg. zweiwertiger Salze, wie $CaCl_2$, ist das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung scheinbar ungültig, weil sich die aus den Überführungszahlen berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten mit der Konz. des Salzes sehr stark ändern. Es ist offenbar eine Selbstkomplexbildung, die dies hervorruft, und zwar bildet sich ein komplexes Anion. Messungen in so verd. Lsgg., daß die Komplexionenbildung zu vernachlässigen ist, müßten eine Beweglichkeit des Ca-Ions geben, das von der Natur des mit ihm verbundenen Anions unabhängig ist. Um die Bildung bzw. das Wandern von OH' und $H^{\cdot}$ während der Messung zu verhindern, wurden entweder die beiden Elektrodenlsgg. während der Elektrolyse fortdauernd neutralisiert oder Vff. ließen durch die mittleren Partien ihres App., der eine UU-Form hatte, fortwährend frische Lsg. fließen. Die untersuchten Konzz. lagen zwischen 0,0053 und 0,0025 n. Vff. fanden Unabhängigkeit der Überführungszahl von der Konz. in diesem Gebiete, und zwar war die Überführungszahl des Kations 1 — n von

$CaSO_4$	$Ca(NO_3)_2$	$CaCl_2$	KCl
0,441	0,450	0,438	0,495

Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch gute Übereinstimmung mit Messungen anderer Forscher für KCl, sowie durch die geringen Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen der Vff. bewiesen. Aus den Zahlen ergeben sich folgende Beweglichkeiten:

½ Ca	K	NO_3	Cl
52,0	65,1	63,5	66,5

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, 58—65, 171—177. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 456—469; Chem. Soc. Proc. 18, 29—30; Zeitschr. physik. Chem. 40, 751.

Die mit den Sulfaten gewonnenen Werte für $K^{\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ sind um 3 Proz. höher, wahrscheinlich infolge der Hydrolyse. Deshalb ist der von Vffn. aus K_2SO_4 und $CaSO_4$ gewonnene Wert für SO_4'' 68,2 auch wohl nicht genau. Das Gesetz von den unabhängigen Wanderungen gilt also auch für die scheinbar abweichenden zweiwertigen Ionen, und die Abweichungen rühren von Komplexbildung her. *H. D.*

B. D. Steele. Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen [1]. — Vf. hat für die von Abegg und ihm ausgearbeitete Methode der direkten Beobachtung von Ionenbeweglichkeiten [2] die Bedingungen festgestellt, die für das Gelingen der Messung notwendig sind, und schließt einige Messungen an. Um die Grenze zwischen den Lsgg. scharf zu erhalten, sind folgende Bedingungen erforderlich: 1. Die spez. Geschwindigkeit des Indikatorions muß kleiner sein als die des zu messenden. 2. Das Indikatorion darf nicht mit der zu untersuchenden Lsg. Niederschläge bilden. 3. Es dürfen keine schneller wandernden Ionen durch chemische oder elektrolytische Rkk. entstehen. 4. Die spez. schwerere Lsg. muß sich unter der leichteren befinden. 5. Die Widerstände der beiden Lsgg. dürfen nicht allzu verschieden sein, da sonst Konvektionen auftreten. 6. Das Potentialgefälle muß innerhalb gewisser Grenzen liegen, die von der Natur der die Grenzfläche bildenden Lsgg. abhängen und empirisch zu ermitteln sind. Vf. gibt eine Taballe über die günstigsten Potentialgefälle bei verschiedenen Salzen; sie schwanken zwischen 0,3 und 7 Volt/cm. 7. Als Indikatorsalze sind nur solche zu wählen, die nicht Hydrolyse erleiden, da sonst schneller wandernde Ionen $H^{\cdot}$ und OH' entstehen. Folgende Tabelle enthält die gemessenen Überführungszahlen n des Anions bei der Konz. *m*.

Salz	*m*	n	Salz	*m*	n	Salz	*m*	n
KCl . .	0,5	0,490	LiCl . .	0,5	0,716	$CaCl_2$.	2,0	0,715
	1,0	0,488		1,0	0,751	$MgCl_2$.	0,5	0,705
	2,0	0,489	KOH .	0,574	0,730		1,0	0,722
NaCl .	0,5	0,597	$AgNO_3$	1,15	0,486		2,0	0,740
	1,0	0,591	$BaCl_2$.	0,5	0,576	$MgSO_4$	0,180	0,646
	2,0	0,590		1,0	0,619		0,5	0,693
KBr . .	0,1	0,483		2,0	0,633		1,0	0,715
	0,5	0,478	$SrCl_2$.	0,5	0,625		2,4	0,737
	1,0	0,478		1,0	0,665	$CuSO_4$.	1,0	0,66
	2,0	0,468		2,0	0,709		2,0	0,73
$KBrO_3$.	0,29	0,385	$CaCl_2$.	0,5	0,681	K_2CrO_4	0,4	0,447
NaBr .	0,5	0,595		1,0	0,697		2,0	0,403

Die Zahlen stimmen nicht sehr gut mit den nach der Hittorfschen Methode ermittelten (vgl. die vorhergehenden Referate). Berechnet man jedoch aus ihnen die Ionengeschwindigkeiten, so bekommt man Werte, aus denen sich die Leitfähigkeiten in sehr guter Übereinstimmung mit

[1] Zeitschr. physik. Chem. 40, 689—736; Phil. Trans. Roy. Soc. 198, 105—145. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 7, 618; Chem. Soc. J. 79, 414; JB. f. 1901, S. 84.

den gemessenen berechnen lassen. — Die Zahlen weisen jedoch einige Unregelmäßigkeiten gegen die Theorie auf. Einmal sind nur bei den einfachsten Salzen die Überführungszahlen unabhängig von der Konz. Ferner lassen sich für Ionen wie Mg¨ keine Wanderungsgeschwindigkeiten berechnen, die für alle Salze desselben Ions die gleichen sind. Auch stimmen die aus der Grenzschichtgeschwindigkeit berechneten Stromstärken nicht mit den in einem gleichzeitig eingeschalteten Galvanometer abgelesenen Stromstärken überein. Eine Änderung der Reibung durch Konzentrationsänderungen erklärt die Abweichungen wohl zum Teil. Wahrscheinlich beruhen sie aber hauptsächlich auf Komplexbildung. Vf. macht das Vorhandensein derselben durch besondere Versuche wahrscheinlich. *H. D.*

R. Abegg und W. Gaus. Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten [1]). — Wie aus den Versuchen von Steele (voriges Referat) hervorgeht und sich auch aus theoretischen Überlegungen ergibt, stellt sich bei gegebenen Versuchsbedingungen ein bestimmtes Verhältnis der Konzz. beider Salze in unmittelbarer Nähe der Grenzschicht ein. Ist die Konz. der Lsg., die hinterherwandern soll, zu klein, so muß, bevor die Wanderung der Grenzschicht beginnt, der Strom im Indikatorelektrolyten die nötige Konzentrationserhöhung zustande bringen. Dadurch wird die Beobachtung des Wanderungsverhältnisses fehlerhaft. Kehrt man den ganzen Versuch um, d. h. schichtet man zwei geeignete Elektrolyte aufeinander und elektrolysiert, so wandern die Grenzen auseinander. So entsteht z. B. zwischen den Elektrolyten $LiCl$ und $NH_4C_2H_3O_2$ durch die Elektrolyse eine an Dicke fortwährend zunehmende Schicht von $LiC_2H_3O_2$. Die beiden Grenzschichten bleiben scharf, weil das langsamere $Li^{\cdot}$- dem schnelleren $NH_4^{\cdot}$-Ion und das langsamere $C_2H_3O_2'$- dem schnelleren Cl'-Ion nachwandert. Dabei stellt sich automatisch die Konz. so ein, daß das Verhältnis der Grenzverschiebungen dem Konzentrationsverhältnis der beiden Außenelektrolyten proportional ist; der Proportionalitätsfaktor stellt das Verhältnis der Überführungszahlen der beiden beweglicheren Ionen in den Außenelektrolyten dar. Die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den Steeleschen Zahlen und den Hittorfschen führen Vff. darauf zurück, daß der Strom außer dem Ionentransport noch Salz durch die Gelatine kataphoretisch transportiert. KCl-Lsg. wandert in Gelatine zur Anode. Vff. bestimmten diese Überführung durch Kataphorese und korrigierten demnach die Zahlen von Steele. Für KCl wird dadurch der Steelesche Wert 0,490 in 0,508 geändert, in bester Übereinstimmung mit den Hittorfschen Zahlen. — Vff. beschreiben eine Anordnung zur Beleuchtung der wandernden Grenzschicht. *H. D.*

A. A. Noyes und S. V. Sammet. Die äquivalente Beweglichkeit des Wasserstoffions, aus Überführungsversuchen mit HCl ermittelt [2]). — Vff. machten Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an HCl bei den Temperaturen 10, 20 und 30°; für letztere benutzten sie die von

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 737—745. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 944—968; Zeitschr. physik. Chem. **43**, 49—74.

Noyes angegebene Methode[1]). Als Kathode diente Pt, als Anode Ag, das den Vorteil hat, mit dem Anion eine schwerl. Verb. zu liefern. Vff. beschreiben die Methode und die Einzelheiten der Ausführung und der Analyse. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt; die einzelnen Werte sind Mittelwerte aus einer großen Reihe von Versuchen.

Lösung	$^1/_{20}$	$^1/_{60}$	$^1/_{180}$	$^1/_{60}$	$^1/_{60}$ mol. HCl
Temperatur	20°	20°	20°	10°	30°
Überführungszahl	165,69	167,43	167,1	158,62	177,34

Verschiedene Sorten HCl (aus Handelssäure, aus Chlornatrium und durch Absorption von HCl-Gas hergestellt), von denen jede für sich sehr sorgfältig gereinigt wurde, gaben übereinstimmende Werte. Die Zahlen für die Überführung sind außerdem — wieder in guter Übereinstimmung miteinander — sowohl aus den Konzz. der H˙-, wie auch der Cl′-Ionen berechnet. Die Temperaturkonstanz betrug 0,02°; da der Temperaturkoëffizient nur 0,6 Proz. pro Grad beträgt, ist diese Konstanz vollkommen genügend. Der Einfluß der Verd. verschwindet von $^1/_{60}$ n ab, so daß der Wert 167 für 20° bis zu unendlicher Verdünnung hin richtig sein dürfte. Es war das zu erwarten, da der undissoziierte Teil bei $^1/_{60}$ n HCl nur noch 6 Proz. beträgt. — *Leitfähigkeitsmessungen* ergaben:

Temperatur	10°	20°	30°	10°	20°	30°
Verdünnung	57,84	57,84	57,84	251,8	252,3	252,8
Leitfähigkeit	0,01994	0,02375	0,02747	0,004662	0,005553	0,006426
Mol. Leitfähigkeit	316,4	377,6	437,6	322,1	384,4	445,7

Kohlrausch hat bei der Berechnung der Beweglichkeit des Cl′ aus KCl den Überführungswert 0,503 zugrunde gelegt. Neuere Messungen von Bein (0,5051), Jahn und Bogdan (0,5032), Steele und Denison (0,5044) deuten darauf, daß der Wert 0,5044 der richtige ist. Rechnet man damit die Beweglichkeiten des Cl′ aus, so ist bei 10, 20 und 30° dieselbe 54,5, 68,5 bzw. 83,3 und die Leitfähigkeit von HCl = H˙ + Cl′ = 343,6, 409,1 bzw. 469,7. Letztere rechnen Vff. mit Hilfe der oben gemessenen Temperaturkoëffizienten aufeinander um und erhalten:

	10°	18°	20°	25°	30°
H˙ + Cl	343,2	395,5	408,5	440,7	472,4
H˙	288,7	329,8	340,0	364,9	389,1

Der wahrscheinliche Fehler beträgt 0,25 Proz., der höchste Fehler 0,8 Proz. Der Wert für 18°, 330, stimmt um 3,8 Proz. nicht mit dem von Kohlrausch angenommenen Wert. Vielleicht beeinflussen die Verunreinigungen des W. die Leitfähigkeitsmessungen, worüber Vff. neue Versuche in Aussicht stellen. *H. D.*

Robert Kremann. Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen. I. Kobaltaminsalze[2]). — Vf. beschreibt eine Anzahl von qualitativen Überführungsversuchen, um einige schwebende Konstitutionsfragen zu entscheiden. 1. *Kobaltaminsalze.* Über die Kon-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 84; JB. f. 1901, S. 83. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 87—95.

stitution dieser durch Oxydation stark ammoniakalischer Kobaltsalzlsgg. entstehenden Salze stehen sich die Ansichten

	von Joerensen	und Werner
Luteosalze . . .	$Co \begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3.NH_3NH_3.NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases}$	$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_3 \\ (NH_3)_3\end{matrix}\right] Cl_3$
Purpureosalze . .	$Co \begin{cases} Cl \\ NH_3.NH_3NH_3NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases}$	$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_5 \\ Cl\end{matrix}\right] Cl_2$
Praseosalze . . .	$Co \begin{cases} Cl \\ NH_3.NH_3NH_3NH_3Cl \\ Cl \end{cases}$	$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_4 \\ Cl_2\end{matrix}\right] Cl$

gegenüber. Für Werners Formel sprechen u. a. die Leitfähigkeitsmessungen, nach denen das Luteosalz 3, das Purpureosalz 2 und das Praseosalz 1 Ion abspaltet. Dann müßte aber bei diesen drei Salzen das Kobalt zur Kathode, in dem Diaminkobaltkaliumnitrat $\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_2 \\ (NO_2)_4\end{matrix}\right] K$ dagegen zur Anode wandern, während nach Joerensens Auffassung in allen vier Fällen das Co im Kation sein muß. Die Wernersche Auffassung bestätigte sich. Ferner muß bei den Purpureo- und Praseosalzen Chlor mit zur Kathode wandern; auch dies war der Fall. — 2. *Methylorange.* Hier gaben die Versuche keine einwandsfreie Erklärung, da die Grenzschicht zwischen der gefärbten, Methylorange enthaltenden Fl. und einer anderen, darüber geschichteten in stark saurer Lsg. konstant stehen blieb, in alkalischer und schwach saurer aber der Anode zuwanderte. — 3. Salze einer *kupferphosphorigen Säure*, z. B. $CuNaPO_3$, welche entstehen, wenn man einem Cu-Salz etwas phosphorige Säure und dann NaOH im Überschuß zusetzt. Hier will Vf. entscheiden, ob man es mit dem Na-Salz einer kupferphosphorigen Säure zu tun hat oder mit einem Doppelsalz. Da Cu zur Anode wandert, schließt er auf das erstere. Der Schluß ist wohl nicht ganz berechtigt; denn der Unterschied, den Vf. zwischen einem Komplexsalz und einem Doppelsalz konstruiert, ist faktisch nicht vorhanden. — 4. *Chrom- und Zinkhydroxyd* in Alkalien. Nach Herz und Fischer soll Chromhydroxyd in Alkalien kolloidal gelöst sein. Überführungsversuche ergaben aber, daß Chrom zur Anode wandert, so daß man Vorhandensein von $K_2Cr_2O_3$, d. h. Cr_2O_3''-Ionen annehmen muß. Daß das Chromoxyd nicht mit dem Alkali zusammen durch eine Membran hindurch in reines W. hinein diffundiert, liegt daran, daß in reinem W. das Chromit unbeständig ist, also schon in der Membran hydrolytisch zerfällt. Benutzt man statt des reinen W. auf der anderen Seite der Membran Alkali, so diffundiert das Chromhydrat mit. Auch in einer mit KOH bis zur Auflösung des Niederschlages versetzten $ZnSO_4$-Lsg. wandert das Zn zur Anode. *H. D.*

Alfred Coehn. Ein Beitrag zur Oxoniumtheorie[1]). — Vf. machte Überführungsmessungen an Lsgg. von Dimethylpyron in salzsaurer Lsg., um zu entscheiden, ob das *salzsaure Dimethylpyron* ein dem NH_4Cl analoges Salz ist oder ob es eine nur im festen Zustande existenzfähige Verb. ist. Im ersteren Falle muß das Dimethylpyron sich im Kation

[1]) Ber. 35, 2673—2677.

befinden und zur Kathode wandern. Vf. fand, daß dies der Fall ist, daß also die Oxoniumsalze den Ammoniumsalzen analog sind. Stickstofffreie organische Sauerstoffverbb. können demnach mit Säuren Salze bilden, die in Lsg. beständig sind. *H. D.*

H. Schlundt. Über die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril [1]). — Da in wäss. Lsg. bei Salzen, die leicht mit dem W. Verbb. eingehen, hygroskopisch sind und Hydrate bilden, die Überführungszahlen sich mit der Konz. ändern, und da $AgNO_3$ mit Kristallpyridin aus seiner Pyridinlsg. auskristallisiert, erwartete Vf., daß auch die Überführungszahlen von $AgNO_3$ in Pyridin sich mit der Konz. ändern würden. Folgende Tabelle enthält die Messungen, zusammengestellt mit den für andere Lösungsmittel geltenden Zahlen (die Zahlen bedeuten Überführungszahlen des Kations). Die Temperatur war Zimmertemperatur. Die einzelnen Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander.

Liter/Mol.	1	2	4	10	16	35	40
Wasser	50,0	48,3	47,3	—	—	—	47,5
Acetonitril	38,3	—	42,2	44,8	—	47,3	—
Pyridin	32,6	34,2	—	39,0	—	—	44,0
Äthylalkohol	—	—	—	40,5	49,0	—	—

Die Änderung der Überführungszahl mit der Verd. ist also vorhanden, aber in anderem Sinne als bei W. Wenn Noyes aus der Änderung im W. schließt, daß dort komplexe Anionen sind, so muß man für die Pyridinlsg. komplexe Kationen annehmen. Vf. neigt aber zu der Ansicht, daß überhaupt keine Ionen da sind (ist also Gegner der Dissoziationstheorie), sondern daß man es mit Verbb. zwischen Lösungsmittel und Salz zu tun hat. *H. D.*

William T. Mather. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Ionengeschwindigkeiten nebst einigen Ergebnissen an Silberionen [2]). — Ist bereits im Vorjahre besprochen [3]). *H. D.*

F. Kohlrausch. Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft [4]). — Vf. bespricht eingehend die Reinigung des W., besonders für den Zweck der Leitfähigkeitsmessungen. 1. Füllt man das W. in einen Kolben aus Jenaer Glas, umkleidet den Hals desselben mit einem Ring von gelöschtem Kalk und stülpt ein Becherglas lose darüber, so absorbiert der Kalk die CO_2 der über dem W. stehenden Luft, und nach dem Henrischen Gesetz verschwindet auch die CO_2 aus dem W. Innerhalb weniger Tage nahm dadurch die spez. Leitfähigkeit von mehreren Litern W. von $0{,}9 . 10^{-6}$ auf $0{,}5 . 10^{-6}$ ab. 2. Taucht man in das so gewonnene CO_2-freie W. Pt-Elektroden und schickt einen CO_2-freien Luftstrom hindurch, so sinkt das Leitvermögen des W. weiter auf $0.3 . 10^{-6}$. *Ammoniumnitrit*, dessen hydrolytische Spaltungsprodd. durch die Luft ausgetrieben werden könnten, ist nicht die Ursache; denn Leit-

[1]) J. physic. Chemistry **6**, 159—171; vgl. auch JB. f. 1901, S. 81 f. — [2]) Amer. Chem. J. **26**, 473—491. — [3]) JB. f. 1901, S. 85. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 193—201.

fähigkeitsmessungen an NH_4NO_2-Lsgg. zeigten keine Hydrolyse an; das NH_4NO_2 ist ferner haltbar auch in Ggw. von Platinschwarz. Wahrscheinlich ist, daß vorhandenes $(NH_4)_2CO_3$ bei dem ersten Prozeß seine CO_2 verloren hat, und daß das zurückgebliebene NH_3 durch den Sauerstoff in der Lsg. unter Vermittelung des Platins verbrannt wird. Jedenfalls muß W., dessen Leitfähigkeit man sicher sein will, stets vorher in Berührung mit Pt gestanden haben. 3. Bei zur Aufbewahrung des W. dienenden Glasstöpselflaschen muß man die Stöpsel vorher mit W. befeuchtet in den Flaschenhals einreiben, damit sie dicht schließen. Beim Umgießen muß man sehr vorsichtig verfahren, z. B. es nur bei offenem Fenster vornehmen, und seinen Atem möglichst durch einen Schlauch in eine entferntere Gegend ausatmen. Man kann so verhindern, daß die Leitfähigkeit sich bei wiederholtem Umgießen um mehr als $0{,}002 \cdot 10^{-6}$ ändert; zu einer solchen Änderung würde es schon genügen, wenn zu 15 ccm W. 0,1 ccm Luft hinzutritt und dem W. seine CO_2 abgibt. 4. In Silberflaschen scheint sich spurenweise Ag_2CO_3 zu bilden, aber in ungefährlicher Menge. 5. Pt-Elektroden müssen lange gewässert werden, bevor sie mit dem W. in Berührung kommen. Sie enthalten stets Salze, die von der katalytischen Wirkung des Pt auf die Rkk. der in der Luft oder in weniger reinem W. vorhandenen Stoffe herrühren dürften. 6. Allgemein ist zu beachten, daß die Konstanthaltung der Leitfähigkeit des W. um so schwieriger ist, je reiner es ist. Will man die Leitfähigkeit des W. von den gefundenen Leitfähigkeitswerten verd. Salzlsgg. in Abzug bringen, so ist es besser, kein zu reines W. zu benutzen, da dasselbe sich zu leicht ändert. W. von der Leitfähigkeit $= 0{,}8 \cdot 10^{-6}$ ist am besten. 7. Witterungs-, Luftdruck- u. dgl. Verhältnisse haben auf W. wenig Einfluß, wenn es in frischer Luft steht. Zimmerluft kann es aber sehr ändern, besonders, wenn Gasflammen brennen u. dgl. *H. D.*

Harrison Eastman Patten. Einfluß des Lösungsmittels auf die elektrolytische Leitfähigkeit[1]). — Vf. ermittelt zunächst, welchen Einfluß es auf die spez. Leitfähigkeit von Lsgg. hat, wenn ein anderes Lösungsmittel zugefügt wird. Mischungen von etwa 17 Proz. *Pyridin* und 83 Proz. *Essigsäure*, deren Leitfähigkeit ziemlich groß ist (etwa 0,0087 bei 25°), wurden mit Benzol, Toluol, Xylol, Cymol, Naphtalin, Amylen, Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Methylacetat, Methylnitrat, Isobutylnitrat, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Bromoform, Äthylbromid, Propylbromid, Amylbromid, Äthylenbromid, Butylenbromid, Methyljodid, Äthyljodid, Amyljodid, Benzonitril, Nitrobenzol, Benzaldehyd, Amylsulfhydrat, Äthylxanthogenat in verschiedenen Mengen versetzt und der Leitfähigkeitsrückgang gemessen. Es ergab sich bei den meisten Stoffen ziemlich gute Proportionalität zwischen Leitfähigkeitsrückgang und Zusatzmenge bis 40 Proz. Zusatz. Der Rückgang steht aber weder mit der D.C., noch auch mit dem Assoziationskoëffizienten des Zugesetzten in einer einfachen Beziehung. Zusatz von W. ergibt eine Leitfähigkeitszunahme, Zusatz von Methylalkohol erst eine Zunahme und darauf Abnahme. Da bei chemisch analogen Verbb. die Erniedrigung proportional der zugesetzten Menge Mol. ist, so ist die

[1]) J. physic. Chemistry 6, 554—600.

Leitfähigkeitsmessung zu *Mol.-Gew.-Bestst.* zu benutzen. — Ähnlich verhält sich eine 0,1 n Lsg. von $AgNO_3$ in Pyridin; hier erhöht nur Methylalkohol anfänglich die Leitfähigkeit der Lsg., nicht W. Im übrigen ist auch annähernde Proportionalität zwischen Zusatzmenge und Leitfähigkeitsänderung bei den meisten Stoffen nicht zu verkennen. Auch hier ist keine einfache Beziehung mit der D. C. oder dem Assoziationsgrad zu erkennen, wohl aber scheint ein konstitutiver Einfluß vorhanden zu sein, insofern, als Zunahme der CH_3-Gruppen in den Seitenketten die erniedrigende Wirkung verstärkt. — Im 2. Teil beschreibt Vf. Leitfähigkeitsmessungen an *Gemischen* von *Essigsäure* mit den Basen *Pyridin*, *Anilin*, *Amylamin*, *Isobutylamin*, *Dimethylanilin* und *Chinolin*. Die Kurven „Zusammensetzung der Mischung/spezifische Leitfähigkeit" verlaufen genau so, wie man es an wäss. Mischungen kennt. Die Kurve für Pyridin in Essigsäure steigt zunächst stark, erreicht bei 20 Proz. ein Maximum, um dann erst schnell, dann langsamer sich dem Nullwert asymptotisch zu nähern. Die Kurve für Isobutylamin und für Amylamin hat 2 Maxima, ähnlich wie H_2SO_4 in wäss. Lsg. Die ionentheoretische Interpretation der Versuche ist aber weniger einfach als bei der H_2SO_4-Kurve, weil die Maxima nicht einfachen mol. Verhältnissen der Mischung entsprechen. Knickpunkte, wie Konowalow sie gefunden hat, treten in den Kurven nicht auf, wenn man der Mischung Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtes läßt, das der chemischen Rk. zwischen Lösungsmittel und Gelöstem entspricht; daß eine Rk. stattfindet, zeigt sich an der anfänglichen Änderung der Leitfähigkeit gleich nach der Mischung. Auch die mol. Leitfähigkeit ändert sich mit der Verdünnung; die Kurven der Äquivalentleitfähigkeiten verlaufen in ihrem 1. Teil ganz wie in wäss. Lsgg., und es tritt die bei einigen W.-Lsgg. gemachte Beobachtung, daß bei großen Verdünnungen die mol. Leitfähigkeit wieder mit der Verdünnung abzunehmen scheint, sehr deutlich auf. Gefrierpunktsmessungen von Pyridin in Essigsäure ergaben keine Werte, die mit den Leitfähigkeitsmessungen irgendwie in Beziehung zu bringen waren. Fügt man zu den Mischungen, die dem Maximum der Leitfähigkeit entsprechen, eine zweite Base, so wird manchmal die Leitfähigkeit dadurch erhöht, manchmal erniedrigt. — Vf. hält die Dissoziationstheorie für so mangelhaft fundiert, daß eine Interpretation seiner Versuche mit ihrer Hilfe keinen Zweck habe, und macht sich eine Vorstellung über den Mechanismus der Leitung für diesen speziellen Fall. *H. D.*

Louis Kahlenberg und Hermann Schlundt. Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Wirkung in flüssigem Cyanwasserstoff [1]). — Die hohe D. C. des HCN (= 95) läßt vermuten, daß Lsgg. in HCN besser leiten als solche in W. Vff. bestimmten deshalb die Leitfähigkeit vieler Salze in HCN. Die Blausäure selbst wurde durch sorgfältiges Reinigen auf die spez. Leitfähigkeit $0,473 . 10^{-5}$ gebracht. Die Messungen, die sehr sorgfältig und zwar bei 0° ausgeführt sind, betrafen die gelösten Salze $FeCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $AgNO_3$, Ag_2SO_4, $NH(C_5H_{11})CSSNH_3(C_5H_{11})$, KJ, KCNO, KCNS, KNO_3, K_2CrO_4, $KMnO_4$, NH_4Cl, Amylamin, Pyridin, Strychnin, Morphin, Essigsäure,

[1]) J. physic. Chemistry 6, 447—462.

Cyanessigsäure, Trichloressigsäure, Trichlormilchsäure, Crotonsäure, HCl, SO_3 bei verschiedenen Verdünnungen. Die Molekularleitfähigkeit steigt in allen Fällen (außer $BiCl_3$, wo sie ein Minimum durchläuft) mit der Verdünnung, und zwar sind die Leitfähigkeiten, besonders der Kaliumsalze, sehr groß, bei KJ und KNO_3 mehr als 3,5 mal so groß als in W., ebenso haben KCSN, $KMnO_4$, K_2CrO_4, KCNO, NH_4Cl, Ag_2SO_4 eine höhere Leitfähigkeit als in W. Dagegen leiten $AgNO_3$, $FeCl_3$ schlechter, alle Säuren sehr viel schlechter als in W. Die organischen Basen geben gut leitende Lsgg., geben auch meistens sehr starke Wärmeeffekte bei der Auflösung, so daß man in Wirklichkeit nicht die Basen, sondern ihre Cyanide in der Lsg. hat. — Zum Schluß werden einige Rkk. in den HCN-Lsgg. besprochen. Na und K entwickeln in dem ganz trockenen HCN Wasserstoff und geben die Cyanide. Mg, Na_2CO_3 werden nicht angegriffen. Eine Lsg. von SO_3 in HCN, die ein relativ guter Leiter ist (spez. Leitfähigkeit 0,0066), wirkt nicht auf Mg, Zn, $CaCO_3$ oder K_2CO_3. Rauchende Schwefelsäure wirkt, gelöst in HCN, auf Mg, Zn, K_2CO_3, nicht dagegen auf Al, Cd, Fe, Cu, Ag, Pb, Pt oder $CaCO_3$. Ist dagegen Cd mit Platin zusammen, so entwickelt sich H_2 am Pt. Te, Al, Pb und Ag werden aber auch bei Ggw. von Pt nicht angegriffen. HCl in HCN greift Mg und Zn an, Cd sehr langsam. Bei Ggw. von Pt findet die H_2-Entw. an letzterem statt bei Einw. von Zn und Cd. Die Lsg. greift Al, Fe, Pb, Cu, Ag, Pt, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $CaCO_3$ und $BaCO_3$ nicht an. Trichloressigsäure in HCN wirkt auf Mg und Na_2CO_3, nicht auf $CaCO_3$ und auf Zink, auch nicht bei Ggw. von Pt. Trichlormilchsäure greift Mg und Zn nicht an, Cyanessigsäure nicht das Mg. *H. D.*

J. Eversheim. Bestimmung der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und deren Lösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis über den kritischen Punkt[1]. — Die Messungen des Vfs. beziehen sich auf SO_2, Lsgg. von KCl, KBr, KJ und RbJ in SO_2, auf $(C_2H_5)_2O$ mit seiner HCl-Lsg. und auf CH_3CH_2Cl mit seiner $HgCl_2$-Lsg. Zur Messung dienten in ein starkes Glasgefäß eingeschmolzene Kondensatoren mit großer Kapazität; nach der Nernstschen Methode wurden D. C. und Leitfähigkeit gleichzeitig gemessen. Die D. CC. nehmen bei allen drei Lösungsmitteln ziemlich geradlinig mit wachsender Temperatur ab. Kurz vor der kritischen Temperatur wird die Abnahme plötzlich sehr stark, nach derselben ändert sich die D. C. nicht mehr. Die Leitfähigkeiten der Lsgg. nehmen zuerst mit wachsender Temperatur schnell zu, durchlaufen ein Maximum, das bei RbJ in SO_2 bei etwa 0° liegt, um dann wieder abzunehmen. Im allgemeinen werden sie schon vor dem absoluten Sdp. unmeßbar klein. Die Mossotti-Clausiussche Formel erweist sich als eine von der Temperatur abhängige Größe. Die nach ihr berechneten D. CC. weichen bei SO_2 bis 12 Proz., bei C_2H_5Cl bis zu 20 Proz. von den beobachteten ab. *H. D.*

Br. Sabat. Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten[2]. — Vf. hat die Formel von Barmwater[3], die die Leitfähig-

---

[1]) Ann. Phys. [4] 8, 539—567. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 224—231. — [3]) Daselbst 28, 424; JB. f. 1899, S. 196.

keit von Gemischen aus den Einzelleitfähigkeiten und dem van 't Hoffschen Verdünnungsgesetz zu berechnen gestatten soll, experimentell an Gemischen von $HCl + HNO_3$, $HCl + H_2SO_4$, $HNO_3 + H_2SO_4$ und $HCl + HNO_3 + H_2SO_4$ nachgeprüft, und überall Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten gefunden, die bis zu 2,6 Proz. der beobachteten Werte betrugen. *H. D.*

Hans Wolf. Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von Elektrolyten [1]). — Vf. sucht die Ursachen, warum sich die Leitfähigkeit einer Salzmischung nicht additiv aus denjenigen der einzelnen Salze berechnen läßt, getrennt zu bestimmen. Es sind drei Momente: 1. Die Fluidität der Lsg. und somit die Ionenreibung wird durch Zusatz eines zweiten Salzes eine andere; 2. der Dissoziationsgrad wird ein anderer, weil der Zusatz die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels ändert; 3. der isohydrische Einfluß: bringt man nämlich zwei Salze ohne gemeinsames Ion in eine Lsg., so bilden sich vier Salze, die sich gegenseitig in ihrem Dissoziationsgrade beeinflussen. Bei guten Leitern läßt sich dieses Moment nicht bestimmen, da man ihr Dissoziationsgesetz nicht kennt. Sind es aber z. B. Salze zweier schwacher organischer Säuren, so läßt sich der isohydrische Einfluß berechnen. Vf. leitet die Formel dafür ab. Er untersuchte eine große Anzahl von Mischungen, die aus einem Alkalisalz von sehr geringer Konz. (nicht über 0,03 n) und einer schwachen Säure von wechselnder Konz. bestanden. Fügt man zu dem Salz einer starken Säure, z. B. KCl, eine schwache Säure, z. B. Essigsäure, so bildet sich fast kein CH_3COONa, der isohydrische Einfluß ist zu vernachlässigen. Geht man mit der Essigsäurekonz. nicht zu weit, bis höchstens 2 n, so ändert sich auch die dissoziierende Kraft des W. dadurch nicht sehr, so daß hier der Leitfähigkeitsrückgang des KCl durch die Zufügung der Essigsäure nur auf die Änderung der Viscosität zu schieben ist. Die Versuche mit Essigsäure und NaCl oder KCl oder NaBr ergaben, daß die Viscosität um etwa 8,5 Proz. pro Mol. hinzugesetzter Essigsäure steigt (die Zahlen bewegen sich zwischen 8,0 und 8,6). Mit steigender Salzkonz. (bis 0,5 n) wächst die Zahl etwas (bis zu 10). Diese, die Viscosität erhöhende Wirkung der Essigsäure macht sich natürlich auch in reinen Essigsäurelsgg. geltend. Wahrscheinlich ist, worauf R. Abegg [2]) aufmerksam macht, dies ein Grund, warum die Dissoziationskonstante K der Essigsäure bei höheren Konzz. nicht mehr konstant bleibt:

Konz. der Essigsäure . .	0,05	0,167	0,848	1,688	2,547
$10^5 . K =$	1,66	1,67	1,45	1,12	0,83

Korrigiert man nämlich die Leitfähigkeitswerte für die erhöhte Ionenreibung seitens der Essigsäure, indem man sie mit dem Faktor $(1 + 0{,}085 . c)$ multipliziert, so erhält man folgende entsprechende Werte:

$10^5 . K_{korr.} =$	1,68	1,72	1,68	1,47	1,24

Die Dissoziationsisotherme bleibt in einem erheblich größeren Intervall konstant. Aus den inneren Reibungskoëffizienten von Essigsäurelsgg. berechnet sich in guter Übereinstimmung mit obiger Zahl eine durchschnittliche mol. Leitfähigkeitsabnahme von 8,2 Proz. — Ähnlich wie

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 222—255; Zeitschr. Elektrochem. 8, 117—119. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 118.

KCl + Essigsäure verhalten sich die Mischungen von KCl + Weinsäure (mol. Erniedrigung etwa 10 Proz.), KCl + Propionsäure (12,5 Proz.), NaCl + Buttersäure (21 Proz.). Nimmt man dagegen statt des Halogenalkalis das Alkalisalz einer organischen Säure, so tritt der isohydrische Einfluß sehr merklich zutage. Dasselbe ist der Fall, wenn man eine stärkere Säure hinzusetzt, z. B. Chloressigsäure. — Die Leitfähigkeit des Zinksulfats wird durch A. und Essigsäure um etwa 22 Proz. pro Mol erniedrigt, durch Weinsäure nur um etwa 7 Proz.; letzteres liegt vermutlich daran, daß gemäß der Gleichung $Zn^{\cdot\cdot} + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + ZnC_4H_4O_6$ gut leitende H-Ionen entstehen, die den erniedrigenden Einfluß der anderen Momente zum Teil wieder aufheben. *H. D.*

W. A. Roth. Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen [1]). — Die Überführungszahlen des Kations werden im allgemeinen größer, je mehr A. dem W. zugefügt wird. Bei $BaCl_2$ steigt in W.-A.-Gemischen die Überführungszahl mit wachsender Verd. Das mol. Leitvermögen des KCl nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt ab. Die prozentuale Abnahme sinkt mit steigendem A. Die Formel $\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\eta^{1/2}$ gibt die Resultate gut wieder (die Bezeichnungen sind diejenigen von Kohlrausch und Holborn [2]). Der Exponent p steigt mit wachsendem Alkoholzusatz, Λ_∞ und c nehmen ab. Das Verhältnis $\Lambda_{H_2O} : \Lambda_{Alk.}$ ist nicht konstant, sondern sinkt mit wachsender Verd. Da es auch in den verdünntesten Lsgg. nicht konstant wird, muß man annehmen, daß sowohl die Beweglichkeit der Ionen wie der Dissoziationsgrad durch den Alkoholzusatz vermindert werden. Die Temperaturkoëffizienten steigen mit wachsendem Alkoholgehalt stark, mit der Verd. langsam. Die drei Formeln über das Dissoziationsgleichgewicht geben keine konstanten Werte. *H. D.*

P. Th. Muller. Die elektrische Leitfähigkeit des Oximidocyanessigesters [3]). — Das Isonitrosoradikal NOH verleiht durch seinen Eintritt den Stoffen mit positiven Gruppen einen schwachen, doch wenn andere negative Gruppen dabei sind, einen ausgesprochenen Säurecharakter. Die Ester der Form CNC(NOH)COOR, worin R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 ist, sind mittelstarke Säuren, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht (25°):

	Na-Salz des Esters			Freie Säuren		
	Methyl	Äthyl	Propyl	Methyl	Äthyl	Propyl
μ_∞ . . .	89,41	86,62	83,55	383,37	380,58	377,51

	Freie Säuren		
	Methyl	Äthyl	Propyl
Dissoziationskonstanten	$0,0_4315$	$0,0_4228$	$0,0_4230$
Wanderungsgeschwindigkeit des Anions . .	36,97	34,14	31,11
Die Säuren Butter-, Valerian- und Capronsäuren, die gleiche C-Atomzahl haben, haben die Anionenbeweglichkeiten . . .	32,7	30,7	29,2

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 209—224. — [2]) Leitf. der Elektrolyte, Verlag von Teubner, 1898; vgl. auch diesen JB., S. 152. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1011—1014.

μ_∞ ist die Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. Die Estersäuren sind also stärker als Essigsäure (Dissoziationskonstante $= 0{,}0_4 18$), sie lassen sich deshalb auch mit Phenolphtaleïn titrieren. *H. D.*

A. Hantzsch und Ad. Barth. Charakteristik von Pseudosäuren durch abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante und der Hydrolyse ihrer Salze [1]). — Für die Alkalisalze schwacher Säuren gilt die Beziehung $\frac{x^2}{(1-x)\,v} = \frac{\alpha^2}{k}$, wo x der hydrolysierte Anteil des Salzes, v die Verd. in Litern, α der Dissoziationsgrad des Wassers und k die Affinitätskonstante ist. Diese Gleichung ist aus der Dissoziationstheorie abgeleitet und experimentell bestätigt worden. Diejenigen Wasserstoffverbb., für welche diese Gleichung zu der Vergleichung $\frac{x^2}{(1-x)v} < \frac{\alpha^2}{k}$ wird, sind als Pseudosäuren zu betrachten. Hier hat das Alkalisalz eine andere Konstitution als die ursprüngliche H-Verb.; die Anwendung der Prüfung obiger Gleichung ist aber besonders dann von Wert, wenn die ursprüngliche H-Verb. saure Rk. zeigt, also zum Teil die echte, zum Alkalisalz gehörende Säure gebildet hat. Wenn die Affinitätskonstante der Säure unbestimmbar klein ist, kann man den Vergleich mit Phenol heranziehen, welches deutlich sauer auf Lackmus reagiert. Ist die Säure schwächer als Phenol und dabei ihr Salz weniger hydrolysiert als das Alkaliphenolat, so liegt eine Pseudosäure vor. Nach diesen Überlegungen wurden alle Oximidoketone mit der Gruppe $-C(:NOH){-}CO-$ geprüft und als Pseudosäuren erwiesen, ferner auch die Äthylnitrolsäure $CH_3{-}C(:NOH).NO_2$. Für die bei der Salzbildung auftretende Strukturänderung wird folgende Hypothese aufgestellt:

```
CO          H2O   ┌C(O'+H')\          C.O'+H' ┐
|           <--   │|        >O  oder  ||       │.
C:NOH       -->   └C=======N/         C.NO    ┘
```

Die untersuchten Verbb. sind: Äthylnitrolsäure, Isonitrosoaceton, Äthylisonitrosoaceton, Isonitrosothiohydantoin, Chinonmonoxim, Isatoxim, Äthylisatoxim, Isonitrosodiketohydrinden, Isonitrosophenylmethylpyrazolon, Isonitrosomethylpyrazolon. *Ba.*

Hantzsch und Dollfus. Charakteristik von Pseudosäuren durch die Ammoniakreaktion [2]). — Vf. gibt folgende Zusammenfassung seiner Ergebnisse: Alle, auch die schwächsten echten Säuren, wie Phenole und Oxime, bilden wenigstens partiell direkt Ammoniumsalze unter solchen Bedingungen, unter denen Aldehyde und Ketone mit NH_3 nicht reagieren. Insbesondere geben Pseudosäuren mit NH_3 nicht oder langsam Ammoniumsalze. Die Ammoniakrk. ist deshalb eine sehr scharfe und allgemein anwendbare Methode zum Nachweis von Pseudosäuren; sie ist zur Konstitutionsbestimmung von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie (cyanierte Säureamide, Nitramine) der elektrochemischen Methode überlegen, da nur sie gestattet, gewisse Stoffe, obgleich sie in wäss. Lsg. zu ausgesprochenen, sogar starken Säuren dissoziiert sein können, doch im undissoziierten Zustande als indifferente Substanzen, also als Pseudosäuren, zu erkennen. Die Anwendung der NH_3-Rk. auf die einzelnen

---

[1]) Ber. 35, 210—226. — [2]) Daselbst, S. 226—265, 2724—2725.

tautomeren oder isomeren Körperklassen hat folgendes ergeben. I. Tautomere bzw. isomere Ketone und Enole ($CO.CH_2 \rightleftarrows C(OH):CH$). Alle Enole werden unter gewissen Bedingungen als Ammoniumsalze gefällt, unter welchen die isomeren Ketone oder Aldehyde intakt bleiben. Bei genügender Stabilität beider Formen lassen sich dieselben durch die NH_3-Rk. quantitativ trennen. Bei sogenannten Ketopentamethylenderivaten ist die Enolform, bei Ketohexamethylenderivaten die Ketoform bevorzugt; sogenannter Diketohydrindendicarbonsäureester ist höchstwahrscheinlich Oxyindoncarbonsäureester, umgekehrt sogenannter Phloroglucintricarbonsäureester sicher Triketohexamethylentricarbonsäureester, zumal der echte Phloroglucintricarbonsäureester als intermediäres Prod. aus den Salzen gebildet wird. Acetessigester und Benzoylessigester verhalten sich wie Ketone, Oxalessigester wie ein Enol. Die Metallderivate dieser Ester geben lockere NH_3-Additionsprodd. von unbestimmter Konstitution. Der sogenannte Triphenylvinylalkohol ist nach der NH_3-Rk. als Triphenyläthanon anzusehen. II. Säureamide sind sämtlich Pseudosäuren; sie entsprechen im festen und undissoziierten Zustande der allgemein üblichen Formel R.CO.NH.X, als Alkalisalze der Formel R.C(OMe):N.X. Die freien echten Säuren, die Isoamide R.C(OH):N.X, haben sich im festen Zustande nie, in einigen Fällen jedoch als primäre Prodd. der Einw. von Säuren auf die Isoamidsalze vorübergehend nachweisen lassen. Die Tendenz dieser Pseudosäuren, in Salze bzw. Ionen der echten Säuren überzugehen, wächst mit zunehmender Negativität der Gruppe X. 1. Einfache, nicht substituierte Carbonsäureamide (X=H) sind Pseudosäuren mit minimaler, Sulfonsäureamide Pseudosäuren mit etwas größerer Tendenz zur (indirekten) Salzbildung. 2. Bromamide und Chloramide R.CO.NHBr(Cl) sind sowohl zufolge der NH_3-Rk. als auch zufolge abnormer Beziehungen zwischen ihrer (unbestimmbar kleinen) Affinitätskonstante und der (unbestimmbar kleinen) Hydrolyse ihrer Natriumsalze Pseudosäuren ohne Ionisationsisomerie; sie werden weder durch W. noch durch NH_3 allein, sondern erst in dissoziierend wirkenden Lsgg. oder durch Basen gleichzeitig ionisiert und isomerisiert. 3. Cyanierte Säureamide (Acylcyanamide), R.CO.NH.CN, sind zufolge ihrer Indifferenz gegen trockenes NH_3 an sich ebenfalls Pseudosäuren; da sie aber in wäss. Lsg. als ausgesprochene Säuren erscheinen, besitzen sie (ähnlich wie die Violursäure und andere Oximidoketone, wie Nitroaceton und Nitroform) mehr oder minder starke Tendenz zur Ionisationsisomerie. III. Nitramine, $R.NH.NO_2$, sind entsprechend dieser Formel ebenfalls Pseudosäuren (im Gegensatz zu den sogenannten Nitrosohydroxylaminen) mit ähnlicher Tendenz zur Ionisationsisomerie wie die cyanierten Säureamide. Die festen undissoziierten Körper $R.NH.NO_2$ bilden also in wäss. Lsg. partiell strukturisomere Ionen vom Hydroxyltypus $R.N_2O.OH$ und durch Alkalien die entsprechenden Salze. Nur vom Camphenylnitramin ist die isomere echte Säure vorübergehend im freien Zustande zu erhalten. IV. α-Oximidoketone, $R_1.CO.C(:N.OH).R_2$. bilden als Hydroxylverbb. meist anscheinend direkt Ammoniumsalze; einige derselben geben sich jedoch auch durch Indifferenz gegen NH_3 als Pseudosäuren zu erkennen. — Pseudosäuren geben bisweilen mit NH_3 erst Additionsprodd., ehe sie sich in Ammoniumsalze umlagern. Diese NH_3-Additionsprodd. entsprechen wahrscheinlich den sog. abnormen

Hydraten, die sich bei gewissen Pseudosäuren isolieren lassen und als Verbindungsglieder bei der Isomerisation der Pseudosäuren zu den Ionen der echten Säuren in wäss. Lsg. eine Rolle spielen. *Ba.*

A. Hantzsch und E. Voegelen. Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässerigem Alkohol [1]). — Die mol. Leitfähigkeit aller Elektrolyte, also auch der echten Säuren und der Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie geht in wäss.-alkoh. Lsg. bei konstanter Verd., aber zunehmendem Alkoholgehalt stark zurück; jedoch nimmt die Leitfähigkeit von echten Säuren bei Zunahme des A. stärker ab als die von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Dieses Verhalten kann zur Charakterisierung von Pseudosäuren dienen und zu den übrigen Merkmalen ein neues hinzufügen oder auch dort, wo die anderen Kennzeichen kein sicheres Ergebnis liefern, die Verb. erst als Pseudosäure erkennen lassen, wie es z. B. für Nitrosoorcin, Barbitursäure, Dioxythiazol ausgeführt wird. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man annehmen, daß der ionisierte Teil der Pseudosäure durch den Alkoholzusatz in normaler Weise beeinflußt wird, daß aber die der Dissoziation voraufgehende Isomerisation der Pseudosäure zur echten Säure durch den A. weit weniger gehemmt wird als die Dissoziation. Hiernach ist es möglich, daß die beiden Vorgänge, welche die Leitfähigkeit hervorrufen, die Isomerisation und die Dissoziation, sich in ihren Wirkungen kompensieren und daher die Pseudosäure sich wie eine echte Säure verhält, wie z. B. am Nitroacetophenon gezeigt wird. Die obige Regel darf daher nicht für alle Fälle umgekehrt werden. *Ba.*

O. Sackur. Das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung von Lösungen des Caseïns [2]).

E. Laqueur und O. Sackur. Über die Säureeigenschaften und das Molekulargewicht des Caseïns und seine Spaltung beim Trocknen [3]). — Die erstere Arbeit ist ein Auszug aus der zweiten, die an anderer Stelle dieses Jahresberichts besprochen wird. Nach den Leitfähigkeitsmessungen sind die Verbb. des Caseïns mit Säuren oder Basen richtige Salze. Caseïn löst sich nicht in W., wohl aber in Alkalien, und das dabei entstehende Alkalisalz ist stark hydrolytisch gespalten. Die trüben Lsgg., die Lackmus blau färben, hellen sich auf durch Alkalizusatz, werden trüber durch Säuren. Die Anzahl Moll. Natrium, die man dem Caseïn zusetzen muß, bis die Lsg. gegen Phenolphtaleïn neutral ist, weist auf das Äq.-Gew. 1135 hin, das Mol.-Gew. ist, wie aus Leitfähigkeitsmessungen geschlossen werden kann, mindestens 4540, vielleicht auch 6810, was aus den Versuchen von Hedin, Blum und Vaubel durch Spaltungsversuche wahrscheinlicher gemacht ist. Die Reibung gehorcht dem Arrheniusschen Gesetz $\eta = A^n$, wo A eine Konstante und n die Normalität ist. Zwischen 0,5 n- und 2 n-Lsgg. schwankt der Wert für $\log A = 14{,}5$ um nicht mehr als 0,3. Die Größenordnung für die Reibung normaler Lsgg., 6×10^{14}, ist eine ganz andere als für andere Lsgg., wo sie von der Einheit nicht stark abweicht. In Lsgg. des Isocaseïns bewährt sich das Arrheniussche Gesetz nicht. Versuche über die Änderung der Reibung durch Zusatz von Säure oder Alkali

---

[1]) Ber. 35, 1001—1009. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 672—680. — [3]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 193—224.

weisen darauf hin, daß dieselbe hauptsächlich durch die Konz. der Caseïnionen bedingt ist. *H. D.*

August Hagenbach. Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel[1]). — Vf.[2]) hat früher gefunden, daß Lsgg. von Salzen, in SO_2 gelöst, noch oberhalb des kritischen Punktes der SO_2 leiten. Eversheim hat das bestätigt (s. S. 144), Walden und Centnerszwer bestritten; letztere glauben, daß die dissoziierende Kraft an den flüssigen Zustand gebunden ist. Vf. verkupferte die eine Pt-Elektrode in dem von Eversheim benutzten Kondensator, und bestimmte die EMK des so gebildeten Elementes, sowie seinen Widerstand; die Zus. des Elementes war Cu|RbJ in SO_2|Pt. Die EMK nahm zwischen 26 und 137° von 0,0667 auf 0,164 Volt zu, um darauf bis 155° (dem kritischen Punkt) wieder abzunehmen (bis etwa 0,11 Volt). Der Widerstand nahm zwischen 137 und 155° von 10000 auf 500000 Ω zu. Auch zeitlich nimmt die EMK ab und wird nach langem Stehen Null. Wahrscheinlich wird dies und der Abfall von 137° ab durch eine Zers. des RbJ verursacht, die eine Auflösung des Cu von der Pt-Elektrode durch das frei gewordene Jod zur Folge hat. Jedenfalls erleidet, wie die Versuche zeigen, die EMK keine plötzlichen oder besonders großen Änderungen beim kritischen Punkt, so daß die Salze auch oberhalb desselben dissoziiert sein müssen. *H. D.*

Friedrich Kohlrausch. Über den Temperatureinfluß auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser[3]). — Die Messungen von Déguisne[4]) über den Temperatureinfluß auf die elektrolytische Leitfähigkeit ergeben für 0,01 bis 0,0001 n-Lsgg. die Formel

$$K_t = K_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(1 - 18)^2] \quad . \; . \; . \quad (1)$$

Déguisne hat aber die Leitfähigkeit des von ihm benutzten W. nicht in Abzug gebracht. Vf. bringt diese Korrektion an und gibt eine Tabelle über die Werte von α und β für 25 Elektrolyte. Es ergibt sich eine Parallelität zwischen beiden Größen, und zwar existiert zwischen beiden die Funktion

$$\beta = 0{,}0163\,(\alpha - 0{,}0174) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit wird also nur durch eine Konstante bestimmt. Schreibt man statt dieser Gleichung

$$\beta = 0{,}0177\,(\alpha - 0{,}0177) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

so sind die Abweichungen von der Messung, die bei der Formel (2) innerhalb der Versuchsfehler lagen, etwa $1^1/_2$mal so groß, bleiben aber klein. Die Formel (3) ergibt, daß die Leitvermögen-Temperaturkurven, über 0° nach rückwärts extrapoliert, alle bei — 39° den Leitfähigkeitswert Null annehmen, d. h. daß alle elektrolytischen Leitfähigkeiten bei — 39° aufhören. Bei den nach der Gleichung (3) gezeichneten Kurven geschieht das zwischen — 37 und — 41°. Es ist aber die Frage, ob diese Extrapolation über 0° hinaus gestattet ist. — Es ist anzunehmen, daß die genannte Konvergenz der Kurven bei — 39° mit der inneren

---

[1]) Ann. Phys. [4] 8, 568—574. — [2]) Daselbst 5, 276. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1025—1038. — [4]) Diss. Straßburg 1895.

Reibung des W. eine Beziehung hat. Die Temperaturformel derselben lautet:

$$\eta = 2{,}989\,(t + 38{,}5)^{-1{,}40}\ \text{C.-G.-S.-Einheiten} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Danach wird die Beweglichkeit des W. bei — 38,5° Null, also bei derselben Temperatur wie die Leitfähigkeiten. Die Beziehung zwischen α und β gilt nur für vollkommen dissoziierte Lsgg. genau, bei konz. Lsgg., z. B. 5%igen, nur angenähert. — Vf. berechnet die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten von der Temperatur. Dabei ergibt sich eine zweite empirische Regelmäßigkeit, daß nämlich auch α eine Funktion der Beweglichkeit selber zu sein scheint. Ist l die Beweglichkeit bei 18°, so ist

$$\alpha = 0{,}0065 + 0{,}0683\left(\frac{1}{l}\right)^{0{,}3545} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

In Verbindung mit den obigen Formeln (2) und (3) ergibt sich das beachtenswerte Resultat, daß die Beweglichkeit der Ionen im W. nur durch eine einzige Konstante, die Beweglichkeit bei 18°, für alle Temperaturen bestimmt ist, da α eine Funktion von l ist und β wieder eine Funktion von α. *H. D.*

Friedrich Kohlrausch. Über die Temperaturkoëffizienten der Ionen im Wasser, insbesondere über ein die einwertigen Elemente umfassendes Gesetz[1]. — Vf. hat (vgl. das vorige Referat) ein Gesetz empirisch abgeleitet, das darauf hinzudeuten scheint, daß der Temperaturkoëffizient der Beweglichkeit der Ionen eine Funktion dieser Beweglichkeit selber ist. Dem Gesetz gehorchten aber nur die positiven Ionen. Vf. hat deshalb mit Steinwehr zusammen neue genauere Messungen gemacht und gefunden, daß die alten Déguisneschen Messungen des Temperaturkoëffizienten nicht fehlerfrei sind. Mit den neuen Zahlen ergeben sich Werte für die Anionen, die dem genannten Gesetz ebenfalls gehorchen. Insbesondere ergibt sich daraus, daß das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten sich mit zunehmender Temperatur der Eins nähert, daß sie alle gleich werden. Das Gesetz gilt aber nur für einwertige, einatomige Ionen, für andere nicht. Auch OH' und $H^{\cdot}$ weichen ab, wahrscheinlich stellt der Umstand, daß sie gleichzeitig Ionen des Lösungsmittels sind, sie außer Vergleich mit den anderen. Man wird annehmen müssen, daß Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoëffizient aller Ionen Funktionen einer dritten Größe sind, wodurch sie auch in funktionale Beziehung zueinander treten. Diese dritte Größe dürfte eine Eigenschaft des Lösungsmittels sein, und zwar die innere Reibung des W. Der Größenordnung nach ist die Reibung des W. gegen die eigenen Moll. derjenigen gegen die Ionen gleich, der Temperaturkoëffizient der beiden Widerstände ist derselbe. Eine Erklärung dafür würde die Annahme sein, daß die Ionen von einer Wasserhülle umgeben sind, die sie bei ihrer Bewegung mit sich schleppen. Dann würde auch verständlich sein, daß sich die Ionenbeweglichkeiten um bestimmte Mittelwerte gruppieren. *H. D.*

F. Kohlrausch und H. v. Steinwehr. Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung[2]. — Die Arbeit enthält einige der im vorigen Referat er-

[1]) Berl. Akad. Ber. 26, 572—580. — [2]) Daselbst, S. 581—587.

wähnten neuen Messungen und ergänzt früher veröffentlichte Messungen. Folgende Tabelle enthält die gemessenen mol. Leitfähigkeiten. Dieselben gehorchen der Gleichung $\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_p} = c m^{1/2}$ im mittleren Konzentrationsgebiet, 0,0002 bis 0,1, sehr genau. Λ_0 ist die Leitfähigkeit bei unendlicher Verd., Λ diejenige bei der Konz. m g-Äq. Liter, p und c sind Konstanten, die dem betreffenden Salz eigentümlich sind. Die Tabelle enthält auch diese Konstanten, sowie die für die Berechnung bequemen Größen $B = c \Lambda_0^{p-1}$ und $A = c \Lambda_0^p$.

$m \frac{\text{g-Äq.}}{\text{Liter}}$	KBr	KJ	KSCN	$KClO_3$	KF	NaF
0,0001	131,15	129,76	120,22	118,63	110,47	89,35
0,0002	130,86	129,50	120,02	118,35	110,22	89,06
0,0005	130,15	128,97	119,38	117,68	199,57	88,49
0,001	129,38	128,25	118,64	116,92	108,89	87,86
0,002	128,32	127,21	117,65	115,84	107,91	86,99
0,005	126,40	125,33	115,81	113,84	106,16	85,27
0,01	124,40	123,44	113,95	111,64	104,28	83,48
0,02	121,87	121,10	111,59	108,81	101,87	81,1
0,05	117,78	117,26	107,74	103,74	97,73	77,03
0,1	114,22	113,98	104,28	99,19	94,02	73,14
0,2	110,40	—	—	93,73	—	68,0
0,5	105,37	106,2	95,69	85,28	82,6	60,0
1	—	103,60	91,61	—	76,00	51,9
$\Lambda_0 =$	132,30	131,1	121,30	119,70	111,35	90,15
$p =$	3,725	4,30	3,38	1,86	2,36	1,64
$1000 \cdot c =$	0,001 250	0,000 0779	0,008 207	12,54	1,219	47,19
$A =$	99,97	99,07	90,72	91,13	82,41	75,85
$B =$	0,7556	0,7558	0,7479	0,7682	0,7402	0,8415

$m \frac{\text{g-Äq.}}{\text{Liter}}$	TlF	TlCl	$TlNO_3$	$AgNO_3$	CsCl	RbCl
0,0001	114,38	130,33	126,63	115,01	132,3	132,3
0,0002	114,64	130,00	126,30	114,56	132,0	—
0,0005	114,45	129,18	125,61	113,88	131,38	—
0,001	113,25	128,23	124,70	113,14	130,68	130,3
0,002	111,29	126,81	123,48	112,07	129,52	—
0,005	108,18	123,73	121,11	110,03	127,47	—
0,01	105,44	120,21	118,38	107,80	125,20	125,3
0,02	102,22	—	107,93	—	—	—
0,05	97,38	—	101,19	99,50	—	—
0,1	92,61	—	—	94,33	113,55	113,9
0,2	—	—	—	—	—	—
0,5	78,78	—	—	77,5	—	—
1	71,54	—	—	67,6	—	101,9
$\Lambda_0 =$	112,5	131,47	127,75	115,80	133,6	133,0
$p =$	1,60	— 1,42	0,616	1,17	2,70	2,60
$1000 \cdot c =$	44,44	101 600 000	4916	334,4	0,1810	0,2705
$A =$	85,04	99,57	97,53	86,86	99,4	90,0
$B =$	0,7735	0,7572	0,9611	0,7501	0,744	0,677

Über die ganz neu gemessenen Salze TlCl, TlF und $AgNO_3$ ist folgendes bemerkenswert. *Thalliumchlorid* zeigt in verd. Lsgg. bis 0,001 das Verhalten der Alkalichloride. Bei größeren Konzz. weicht es erheblich ab, indem Λ sehr viel schneller mit der Konz. abnimmt als bei jenen. Die Löslichkeit des TlCl ist 0,01 n. Wahrscheinlich hängt dies abnorme Verhalten mit der Fähigkeit des Tl zusammen, mehrwertig auftreten zu können; es dürften sich bei höheren Konzz. komplexe Ionen bilden. *Thalliumfluorid* verhält sich dagegen den einwertigen Alkalisalzen ganz ähnlich. Nur bei großen Verdd. steigt Λ anomal, wahrscheinlich infolge von Hydrolyse. *Silbernitrat* ändert sich zeitlich; wahrscheinlich tritt eine Hydrolyse infolge der katalytischen Wirkung der Platinschwarzelektroden ein. Aus den gesamten neuen Messungen ergeben sich nun folgende *Ionenbeweglichkeiten*:

Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl	Ag
33,44	43,45	64,67	67,6	68,2	64,4	66,00	54,02
F	Cl	Br	J	SCN	NO_3	ClO_3	JO_3
46,64	65,74	67,63	66,40	56,63	61,78	55,03	33,87

Dank der genaueren Kenntnis der Temperaturkoëffizienten lassen sich nun auch die Beweglichkeiten von bei anderen Temperaturen gemessenen Ionen auf 18° (für welche Temperatur alle obigen Zahlen gelten) umrechnen.

BrO_3	ClO_4	JO_4	MnO_4	COOH	$C_2H_3O_2$	$C_3H_5O_2$	$C_4H_7O_2$	$C_5H_9O_2$	$C_6H_{11}O_2$
46,2	64,7	47,7	53,4	46,7	35,0	31,0	27,6	25,7	24,3

H. D.

J. Kunz. Über die Leitfähigkeit der Lösungen bei tiefen Temperaturen [1]. — Vf. beabsichtigt, die von Kohlrausch aus den Messungen von Déguisne gezogenen Schlüsse (vgl. vorletztes Referat) zu prüfen, hauptsächlich, ob alle Leitfähigkeiten wäss. Lsgg. dem Werte Null bei — 39° zustreben. Seine Zahlen für die spez. Leitfähigkeit von H_2SO_4-Lsgg. sind folgende (C.-G.-S.-Einheiten oder Ω^{-1} cm^{-1}?).

19 Proz.	t =	0	— 5,7	— 10,7	— 15,2	— 18,4	—
	$10^3 . \varkappa$ =	519	478	370	266*	194*	—
32,66 „	t =	0	— 9,4	— 14,2	— 19,8	— 34,1	— 44,6
	$10^3 . \varkappa$ =	500	398	342	301	168	66,0**
42,05 „	t =	0	— 10,9	— 20,5	— 28,3	— 59,5	— 74,3
	$10^3 . \varkappa$ =	447	335	261	203	28,0	4,7
50,86 „	t =	0	— 10,5	— 20,6	— 28,6	— 49,1	— 66,1**
	$10^3 . \varkappa$ =	357	270	194	140	39,2	4,6
60,90 „	t =	0	— 10,5	— 20,3	— 33,4	— 51,9	— 69,9
	$10^3 . \varkappa$ =	232	171	124	71,8	19,4	1,31
63,76 „	t =	0	— 10,2	— 20,2	— 28,6	— 56,1	— 65,9
	$10^3 . \varkappa$ =	193	143	102	71,9	5,87	0,66

Aus den Zahlen (* bedeutet gefrorene Lsg., ** überkältete Lsg.) geht hervor, daß die Kurven nicht bei — 39°, sondern erst beim absoluten Nullpunkt den Nullwert der Leitfähigkeit erreichen. Die Schlußfolgerung Kohlrauschs, daß das Zusammenlaufen auf einen Punkt darauf

[1]) Compt. rend. 135, 788—790.

hinweist, daß der Temperaturkoëffizient dem allen Lsgg. gemeinsamen W. zur Last zu legen ist, bleibt also richtig, wie Vf. hervorhebt. Die Zahlen des Vfs. scheinen aber teilweise nicht richtig zu sein, nämlich die ganz enorm große Leitfähigkeit einiger gefrorener Lsgg., und ferner ist es nicht angängig, so konz. Lsgg. mit in die Betrachtungen von Kohlrausch einzubeziehen, weil man bei ihnen nicht weiß, was eigentlich Gelöstes oder Lösungsmittel ist, ob das W. oder das SO_3. Da Kohlrausch das Nullwerden der Leitfähigkeit bei — 39° mit dem Nullwerden der Beweglichkeit des W. bei derselben Temperatur erklärt, so kann dies nur für Lsgg. gelten, bei denen das W., welches in den Lsgg. seine Eigenschaften geltend machen soll, in großem Überschuß vorhanden ist. *H. D.*

W. R. Bousfield und T. Martin Lowry. Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen elektrolytischer Lösungen[1]. — Vff. beschäftigen sich mit der Folgerung von Kohlrausch (siehe S. 150), daß die Leitvermögen von verd. Lsgg. nach — 39° zu alle dem Werte Null zustreben. Der Temperatureinfluß setzt sich bekanntlich aus dem negativen Temperaturkoëffizienten der Dissoziation (wahrscheinlich der Dissoziationskraft des Lösungsmittels) und dem positiven der Beweglichkeit zusammen. Dadurch entsteht das bekannte Maximum der Temperatur-Leitfähigkeitskurven. Rechts und links vom Maximum verläuft die Kurve konkav gegen die Temperaturachse. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Viscosität des W. bei einer gewissen Temperatur plötzlich unendlich wird, sondern sie wird sich der Temperaturachse asymptotisch nähern. Ist das der Fall, so muß die Kurve bei tiefen Temperaturen konvex gegen die Temperaturachse verlaufen und bei irgend einer Temperatur einen Wendepunkt aufweisen, der eigentlich bei den vielen Messungen nicht hätte entgehen können. Vff. glauben deshalb und auf Grund von Beobachtungen über die Leitfähigkeit des Glases, daß man aus den bisher vorliegenden Messungen keine Schlüsse auf die Leitfähigkeit wäss. Lsgg. unter 2° ziehen darf. Oberhalb des Maximums sinkt die Kurve bis zum kritischen Punkt ebenfalls auf die Leitfähigkeit Null und hat wahrscheinlich auch in diesem Teile einen Wendepunkt. — Die Messungen von Thorpe und Roger über die Zähigkeit des W. ergeben eine Temperaturformel der Zähigkeit, deren Form ganz und deren Koëffizienten ziemlich mit der Temperaturformel der Leitfähigkeit übereinstimmen, was als eine bemerkenswerte Stütze für den von Kohlrausch betonten Zusammenhang zwischen Leitvermögen und innerer Reibung anzusehen ist. Vff. geben eine eingehende Übersicht über die einschlägige Literatur. *H. D.*

G. Carrara und M. G. Levi. Über die Temperaturkoëffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und anderen Lösungsmitteln und den Einfluß der Überschmelzung und des Dichtemaximums[2]. — Vff. suchen zu ermitteln, ob der Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit mit den physikalischen Konstanten der Lösungsmittel parallel geht. Ihre Erfahrungen stellen sie in folgenden Tabellen zusammen. In ihnen bedeutet $\varkappa$ die spez. Leitfähigkeit der sorgfältigst

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 71, 42—54. — [2]) Gazz. chim. ital. 32, II, 36—53.

gereinigten Lösungsmittel, $\varkappa_0$ die Leitfähigkeit einer KJ-Lsg. in dem betreffenden Lösungsmittel bei der Verd. v (Liter/Mol), c_0 den Temperaturkoëffizienten bei 0°, c_{18} den bei 18°. DC ist die Dielektrizitätskonstante, a der Assoziationsfaktor, w die latente Verdampfungswärme, V die Viscosität des Lösungsmittels. Es ist $c_0 = \frac{1}{\varkappa_0}\left(\frac{d\varkappa_0}{dt}\right)$ und $c_{18} = \frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa_0}{dt}\right)$. Die Werte für $\varkappa_0$ sind relativ.

	Siedepunkt	Dichte	$\varkappa$ bei 25°	V
Wasser	—	—	—	0,0089
Ameisensäure, KJ .	$Sdp._{760}$ 101°	$D.^{0}_{4}$ 1,24405	$0,1705 \cdot 10^{-4}$	0,0162
Ameisensäure, KCl .	$Sdp._{760}$ 101°	$D.^{0}_{4}$ 1,24405	$0,1705 \cdot 10^{-4}$	0,0162
Methylalkohol, KJ .	$Sdp._{759}$ 64.5°	$D.^{25}_{4}$ 0,79375	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,0055
Äthylalkohol, „ .	$Sdp._{758}$ 78°	$D.^{16}_{4}$ 0,79425	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,0110
Aceton, KJ	$Sdp._{761}$ 57,5°	$D.^{20}_{4}$ 0,79729	$0,6 \cdot 10^{-6}$	0,0020
Pyridin, „	$Sdp._{763}$ 114,5°	$D.^{0}_{4}$ 0,99937	$0,96 \cdot 10^{-6}$	—

	v	$\varkappa_0$	c_0	c_{18}	DC	a	w
Wasser	195,7	0,002267	0,0320	0,0208	81,12	3,7	536,2
Ameisensäure, KJ .	200	0,001800	0,0245	0,0173	57,0	3,6	103,7
Ameisensäure, KCl .	100	0,002510	0,0270	0,0180	57,0	3,6	103,7
Methylalkohol, KJ .	197,6	0,001468	0,0168	0,0129	32,5	3,4	267,0
Äthylalkohol, „ .	200	0,000845	0,0225	0,0164	26,8	2,7	205,1
Aceton, KJ	160	0,005173	0,0090	0,0079	20,7	1,09	125,3
Pyridin „	200	0,00090	0,0170	0,0094	20,0	0,93	101,4

Es besteht also ein Parallelismus zwischen Temperaturkoëffizient und D. C., aber derselbe ist ebensowenig ohne Ausnahme wie der zwischen D. C. und dissoziierender Kraft. Bei organischen Lösungsmitteln verlaufen die Kurven im Gegensatz zu den wäss. Lsgg., die beim Dichtemaximum Schwankungen aufweisen, vollkommen regelmäßig, z. B. bei KJ und KCl in HCOOH, bei KJ in CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_6CO, C_5H_5N. Die Schwankungen beim Dichtemaximum finden sich in den wäss. Lsgg. von KCl, KJ, CdJ_2, $NaNO_3$, CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$. Überkältet man Lsgg., so bekommt man, wie zu erwarten, weder in wäss. Lsgg. an dem normalen Smp. Unregelmäßigkeiten der Kurven, noch auch bei Ameisensäure bis zu 7° unter den Smp. herab. *H. D.*

Thomas R. Lyle und Richard Hoskins. Die Temperaturkoëffizienten der molekularen Leitfähigkeit und der Zähigkeit von Chlornatriumlösungen [1]). — Vff. bestimmten Zähigkeit und Leitfähigkeit von NaCl-Lsgg. von 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 n zwischen 0 und 100°. Ferner wurden die DD. bestimmt und die Werte für solche Lsgg. umgerechnet, die bei den Versuchstemperaturen (also mit Elimination der Volumänderung durch die Temperaturänderung) genau 0,1, 0,2, ..., 4,0 Mol. im Liter enthalten. Für die Fluidität erhielten Vff. die Formel $F = \lambda(10,74 - c)$, worin c die Konz. und λ nur von der Temperatur abhängig ist. Fluidität und Molekularleitfähigkeit Λ stehen durch die

[1]) Phil. Mag. [6] 3, 487—498.

Gleichung $\frac{A}{F} = \mu(1 - 0{,}00174\,t)$ in Beziehung, worin t die Temperatur ist und μ folgende Werte hat:

Mol/Liter . . .	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
μ	1,177	1,048	0,982	0,906	0,869	0,827	0,826	0,825

Der Dissoziationsgrad nimmt mit der Temperatur ab und ist

bei 0° . . .	—	0,897	0,830	0,763	0,723	0,640	0,565	0,493
bei 100° . . .	—	0,893	0,824	0,723	0,650	0,560	0,482	0,414

H. D.

J. Olsen. Experimentaluntersuchung über die Existenz freier Ionen in wässeriger Lösung[1]). — Vf. hat versucht, die Anwesenheit freier, elektrisch geladener Ionen in Lsgg. direkt experimentell nachzuweisen. Er brachte in die Nähe einer mit den Elektrolyten gefüllten Kristallisierschale eine elektrostatisch geladene Scheibe und fand eine Potentialdifferenz zwischen zwei in dem Elektrolyten stehenden Elektroden, von denen die eine möglichst nahe der Scheibe, die andere ihr gegenüber stand. Ferner fand er eine Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden, die in der Nähe zweier anderer standen, welch letztere mit einer zur Elektrolyse nicht ausreichenden EMK polarisiert wurden; er meint, daß die von den Elektroden angezogenen Ionen zu den anderen hinwandern und dort Elektrizitätserzeugung treiben. Diese und einige weitere Versuche sind aber nicht beweisend. Im ersten Falle ist es zweifellos induzierte Elektrizität, die sich sowohl durch die Fl. wie auch durch das Galvanometer hindurch verbreitet. Im zweiten Falle sind es Elektrolysenprodd., die ja bekanntlich schon unterhalb der Zersetzungsspannung auftreten und von den Elektroden fortdiffundieren (Reststrom), nämlich H_2 und O_2, die die in der Nähe stehenden Elektroden zu Gaselektroden von niedrigem Druck machen und somit stromerzeugend wirken. *H. D.*

Rud. Wegscheider. Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren[2]). — Zweibasische Säuren verhalten sich bei hohen Konzz. wie einbasische, indem sie nach dem Schema $H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$ zerfallen. Erst bei größeren Verdd. beginnt auch die zweite Dissoziation: $HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S''$. Aus dem Gange der Leitfähigkeit mit sich ändernder Konz., aus den Überführungszahlen und den Beweglichkeiten der Ionen lassen sich Schlüsse über die zweite K. ziehen. Die Wanderungsgeschwindigkeit mehrwertiger Anionen der *Carbonsäuren* ist ebenso wie die der einwertigen nur von der Zahl, nicht von der Stellung der Atome im Mol. abhängig. Bei gleicher Atomzahl haben die mehrwertigen Ionen eine geringere Beweglichkeit als die einwertigen. Vf. meint, daß das darauf zurückzuführen sein könnte, daß das Volumen eines Ions infolge der gegenseitigen Abstoßung gleichnamiger Ladungen um so größer ist, je mehr Ladungen es enthält. — Vf. hat die Leitfähigkeiten folgender Säuren gemessen und berechnet daraus die *zweite Dissoziationskonstante. Diglycol-*, *Thiodiglycol-*, *Dithiodiglycol-*, *Sulfodiessig-*, *α-Sulfodipropion-*, *α-Sulfopropionessig-*, *Kork-*, *Azelaïn-*, *Malon-*, *Benzalmalon-*, *Dibenzylmalon-*, *Chlormalon-*, *Äpfel-*, *inaktive Äpfel-*, *Rechtswein-*, *Links-*

[1]) Sill. Amer. J. **14**, 237—248. — [2]) Monatsh. Chem. **23**, 599—668.

wein-, *Trauben-*, *Chlorbernstein-*, *Brombernstein-*, *Brombrenzwein-*, *β-Äthylbrombernstein-*, *α-Äthylbrombernstein-*, *Maleïn-*, *Fumar-*, *Mesakon-*, *α-Oxycamphoron-*, *α-Oxy-i-cinchomeron-*, *Papaverin-*, *3-Nitrophtal*, *4-Nitrophtal-*, *3,6-Dichlorphtal-*, *Uvitin-*, *Oxyterephtal-*, *Bromterephtal-*, *Nitroterephtal-*, *β-Oxycamphoron-*, *Akonit-*, *Butenyltricarbon-*, *1,1,2-Trimethylentricarbon-Säure*. Auch aus der invertierenden Kraft der sauren Salze dieser Säuren gegenüber Rohrzucker kann man die zweite K. der Säuren berechnen und bekommt so Zahlen, die mit den aus der Leitfähigkeit berechneten der Größenordnung nach übereinstimmen. Genaue Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, weil man die ersten KK. nicht genau genug kennt und weil die Leitfähigkeits- und Inversionsmessungen nicht fehlerfrei sind. Man kann ferner Schlüsse auf die zweiten KK. ziehen aus Faktoren, die der Natur und Stellung der Substituenten im Mol. eigentümlich sind. Man bekommt so gewisse Beziehungen zwischen den beiden KK., die durch die obigen Messungen einigermaßen bestätigt werden. Die von Noyes und Smith aufgestellten einfachen Regeln über den Einfluß der Konstitution auf die zweite K. haben keine allgemeine Gültigkeit. Es scheint, daß beim Eintritt von Alkylen in die Malonsäure Lageänderungen der Carboxyle eintreten, die in den üblichen Strukturformeln nicht erkennbar sind. *H. D.*

Rud. Wegscheider. Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren [1]). — Vf. gibt die folgende Zusammenfassung: 1. Es werden die allgemeinen Grundlagen der Theorie der stufenweisen Dissoziation symmetrischer zweibasischer Säuren dargelegt. 2. Die mol. Leitfähigkeit dieser Säuren wird als Funktion der Konz. und der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen ausgedrückt. 3. Die Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Ionen sind von Annahmen über ihre Wertigkeit unabhängig. Es gibt daher keinen Unterschied zwischen äquivalenter und mol. Wanderungsgeschwindigkeit. Die Gleichung für die Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen aus den Überführungszahlen und dem Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verd. gelten in genau gleicher Form für einwertige und mehrwertige Ionen und sind von Annahmen über die Wertigkeit der Ionen vollkommen unabhängig. Ferner wird die Beziehung zwischen der äquivalenten und mol. Leitfähigkeit formuliert. 4. Die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen der Carbonsäuren von größerer Atomzahl sind ebenso wie die einwertigen Anionen im wesentlichen nur von der Zahl der Atome im Mol. abhängig, dagegen nur wenig von deren Natur und Anordnung. Es wird eine Tabelle gegeben, welche gestattet, die Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Anionen bei 25° aus der Atomzahl zu schätzen. Für Anionen von gleicher Atomzahl ist die Wanderungsgeschwindigkeit um so größer, je größer ihre Wertigkeit ist. Unter der Annahme, daß die Zahl der Ladungen den Reibungswiderstand der Ionen nicht beeinflußt, fordert die Theorie, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger Anionen von gleicher (und nicht kleiner) Atomzahl proportional der Wertigkeit sind. In Wirklichkeit ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten kleiner als das der Wertigkeit. Daher muß angenommen werden, daß der

[1]) Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 441—510.

Reibungswiderstand unter sonst gleichen Umständen mit der Zahl der an einem Ion haftenden Ladungen steigt. Eine denkbare Erklärung dafür ist die, daß unter sonst gleichen Umständen infolge der Abstoßung gleichnamiger Ladungen das Vol. eines Ions um so größer ist, je mehr Ladungen es enthält. 5. Es werden Formeln für die Berechnung der Konzz. der ein- und zweiwertigen Ionen, sowie der KK. der zweiten Dissoziationsstufe aus Leitfähigkeitsmessungen an symmetrischen zweibasischen Säuren gegeben. 6. Es wird die Theorie der stufenweisen Dissoziation unsymmetrischer zweibasischer Säuren entwickelt und gezeigt, daß die Ionenkonzz. und die K. der zweiten Dissoziationsstufe auch in diesem Falle (und zwar sowohl aus der Leitfähigkeit der freien Säuren, als auch aus der Zuckerinversion durch die sauren Salze) in derselben Weise berechnet werden können wie bei symmetrischen Säuren, solange es nur auf die Gesamtkonzz. der einwertigen Ionen ankommt. Es wird die Beziehung zwischen der Gesamtkonstante der Säure und den KK. der einzelnen sauren Gruppen für die zweite Dissoziationsstufe entwickelt. Ferner wird gezeigt, wie die KK. der einzelnen sauren Gruppen einer unsymmetrischen zweibasischen Säure geschätzt werden können. 7. Es wird gezeigt, wie die Ionenkonzz. und die mol. Leitfähigkeiten für verschiedene Verdd. bei zweibasischen Säuren berechnet werden können, wenn die KK. der beiden Dissoziationsstufen bekannt sind. 8. Es werden die KK. der zweiten Dissoziationsstufe für 35 zweibasische und 4 dreibasische Säuren aus den vorliegenden Beobachtungen über das Leitvermögen berechnet. 9. Es wird der Einfluß der Beobachtungsfehler und der Fehler der in die Rechnung eintretenden KK. auf die erhaltenen KK. erörtert. Ferner werden die bei Anwendung von Näherungsformeln vorkommenden Fehler besprochen. Es wird gezeigt, daß die aus der Zuckerinversion bei 100° erhaltenen Werte der zweiten K. unsicherer sind, als bisher angenommen wurde, da bei der Berechnung dieser Versuche die Affinitätskonstante bei 25° statt der bei 100° benutzt wurde. Hierdurch können Fehler von 50 Proz. entstehen. Die Vernachlässigung des Dissoziationsgrades des sauren Salzes bewirkt sehr viel geringere, aber immerhin auch merkbare Fehler. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit nicht nur der aus der Leitfähigkeit der Säuren, sondern auch der aus der Zuckerinversion erhaltenen Werte und mit Rücksicht darauf, daß sich die vorliegenden Zahlen auf verschiedene Temperaturen beziehen, ist ihre Übereinstimmung ausreichend. 10. Es wird die Annahme gemacht, daß die KK. der zweiten Dissoziationsstufe für die einzelnen Carboxyle substituierter Dicarbonsäuren sich in ähnlicher Weise mit Hilfe von Faktoren berechnen lassen, wie die KK. der ersten Stufe. Die Annahme führt zur Aufstellung von Faktoren für negativ geladenes $CO\bar{O}$ als Substituent, da in einwertigen Ionen mehrbasischer Carbonsäuren diese Gruppe als Substituent betrachtet werden kann. Es werden Zahlenwerte zur Kennzeichnung der Größenordnung dieser Faktoren gegeben. — Für jene Dicarbonsäuren, deren Affinitätskonstanten sich mit Hilfe von Faktoren berechnen lassen, die nur von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung zu den Carboxylen, aber nicht von der Ggw. anderer Substituenten abhängen, wird gezeigt, daß die Faktoren für den Einfluß der Substituenten auf die KK. der zweiten Dissoziationsstufe den Faktoren der ersten Dissoziations-

stufe gleich sein müssen. Dieser Satz gilt nur näherungsweise, da auch die Berechnung der Affinitätskonstanten nur näherungsweise möglich ist. Aus ihm ergeben sich einfache Formeln für die Beziehungen zwischen den KK. der ersten und zweiten Dissoziationsstufe an derselben Säure, sowie für die Verhältnisse der zweiten KK. substituierter und nicht substituierter Dicarbonsäuren. Die Prüfung dieser Formeln an den Beobachtungen ergibt, daß eine rohe Annäherung erzielt wird; daher können die zugrunde liegenden Annahmen als näherungsweise richtig angesehen werden. Die bei dialkylierten Malonsäuren auftretende Beeinflussung der Faktoren durch die anderen vorhandenen Substituenten läßt sich als eine Lageänderung der Carboxyle beim Eintritt von Alkylen auffassen. Die Strukturformeln erweisen sich demnach als ein unvollständiger Ausdruck für die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen im Mol. Aus den gemachten Annahmen ergibt sich, daß weder die von Noyes, noch die von Smith aufgestellte Regel über den Einfluß der Konstitution auf die KK. der zweiten Dissoziationsstufe allgemein gültig sein kann. In der Tat ergeben auch die Beobachtungen, daß dieser Einfluß nicht durch eine einfache Regel dargestellt werden kann. *Ba.*

C. Liebenow. Über die Dissoziation der Elektrolyte[1]. — Vf. beschäftigt sich mit der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz, sowie mit der Abhängigkeit der Dissoziation von der D. C. des Lösungsmittels. Denkt man sich, daß die Bestandteile eines Mol. ihre Ladungen, die sie im Ionenzustande haben, nicht neutralisiert haben, sondern daß die Ladungen nebeneinander bestehen bleiben, so übt ein in der Nähe des Mol. befindliches Ion auf dasselbe zunächst eine drehende, dann eine zerreißende Wirkung aus, und zwar um so stärker, je größer die D. C. des Lösungsmittels ist, also je weniger fest die Bestandteile des Mol. aneinander haften. (Es ist zu berücksichtigen, daß die zerreißende Wirkung des Ions ebenfalls um so kleiner ist, je größer die D. C. ist.) Diese von einem Ion hervorgerufene dissoziierende Kraft ist proportional dem Prod. der Ladungen (für das das Prod. der Wertigkeiten gesetzt werden kann) und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung zwischen Ion und Mol. Aus diesen Überlegungen ergibt sich für den Dissoziationsgrad α die Formel

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = A + B\left(\frac{\alpha}{v}\right)^{2/3}.$$

A und B sind Konstanten, die unter gleichen Umständen um so kleiner sind, je größer die Wertigkeit der Ionen. Die beiden Konstanten (sie sind Funktionen der Wertigkeit der Ionen) sind, wenn die Moll. aus zwei einfachen Atomen bestehen, so beschaffen, daß sie gleichzeitig wachsen und Null werden; dagegen kann in dem Falle, daß eines der beiden Ionen aus mehreren Atomen besteht, A endlich bleiben, während $B = 0$ wird; dann ist das Massenwirkungsgesetz erfüllt. Aus obiger Gleichung kann man zunächst α und daraus die Leitfähigkeiten berechnen. Vf. teilt eine Tabelle für KCl mit, aus der man sieht, daß die so berechneten Leitfähigkeiten nur wenig von den beobachteten abweichen. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 933—939.

A. Hantzsch. Über den Zustand von Elektrolyten in wässeriger Lösung[1]). — Die Löslichkeit von *Dimethylammoniumchlorid* in W. ist 208 Tle. auf 100 Tle. W., in Chlf. 36,9 Tle. Salz auf 100 Tle. Das Löslichkeitsverhältnis ist also 7,75 : 1. Wenn man aber eine konz. wäss. Lsg. des Salzes mit Chlf. schüttelt, geht fast kein Salz in das Chlf. über. Daraus schließt Vf., daß die Moll. im W. andere sind als in der Chlf.-Lsg. Hierdurch erhält die Annahme eine Stütze, daß die Salzmoll. in W. Hydratwasser binden, und daß dieses Hydrat in Chlf. unl. ist. Die wäss. Lsg. enthält bis zu 70 Proz. undissoziiertes Salz, die Chlf.-Lsg. neben doppelten auch einfache Moll. Letztere müßten sich also zwischen W. und Chlf. verteilen; daß sie dies nicht tun, beweist, daß sie in wäss. Lsg. fast ausschließlich als Hydrat vorhanden sind. Vf. meint, daß dasselbe bei allen Ionen und Salzen in wäss. Lsg. der Fall ist. *H. D.*

Humphrey Owen Jones und Owen Willans Richardson. Die Dissoziationskonstanten der Oxalessigsäure und ihres Phenylhydrazons[2]). — Die KK. werden durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Bei dem Hydrazon ist es wegen seiner Zersetzlichkeit notwendig, die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit zu verfolgen und auf $t = 0$ zu extrapolieren. K des Oxalessigsäurephenylhydrazons $= 0{,}11$, K der Oxalessigsäure $= 1{,}33$ ($K = 100\,k$). *Ba.*

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

P. Drude. Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch[3]). — Zu den Versuchen von Urbasch[4]) bemerkt Vf., daß die Kräfte eines Magnetfeldes nur dann auf bewegte Ionen derart wirken können, daß die Reibung der Ionen gegen das Lösungsmittel dieses mit in Rotation bringt, wenn ein elektrischer Strom gleichzeitig vorhanden ist. Schützt man den Magneten durch Glas vor der Berührung mit der Säure, so bleibt die Rotation aus, wie die Theorie lehrt und die Versuche des Vfs. zeigen. Tritt aber durch ein Eintauchen des Magneten in die Lsg. eine Metallauflösung ein, so genügen die dabei auftretenden Lokalströme, die Rotation zu erzeugen, wie ja auch jede stromdurchflossene Fl. von einem Magneten bewegt wird. *H. D.*

O. Urbasch. Erwiderung auf „Bemerkungen zu Versuchen des Herrn Urbasch von Prof. Drude“[5]). — Vf. verteidigt seine Versuche (vgl. voriges Ref.). Unterschichtet man eine konz. Lsg. eines Elektrolyten mit einer verd., so tritt die Rotation der ersteren unter dem Einfluß eines Magnetfeldes auch dann ein, wenn der Magnet durch Glas vor der Berührung mit der Fl. geschützt ist. Drudes Elektromagnete waren nur zu schwach. *H. D.*

P. Drude. Entgegnung gegen Dr. Urbasch[6]). — Vf. hat die Versuche wiederholt und betont, daß selbst mit starken Elektromagneten eine Rotation der Lsg. nicht eintritt. *H. D.*

---

[1]) Verhandl. d. Naturf. u. Ärzte 1901, S. 150—152; Ref. Chem. Centr. 73. II, 922. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 1158—1160. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 65—67. — [4]) Daselbst 7, 114. — [5]) Daselbst 8, 150—153. — [6]) Daselbst, S. 229—230.

O. Urbasch. Zu meiner Rechtfertigung[1]. — Vf. hält Drude entgegen, daß er auch bei den letzten Versuchen (vgl. voriges Ref.) ein zu schwaches Magnetfeld benutzt hat. Die Nernstsche Diffusionstheorie fordere die Erscheinung. Für die Erscheinungen in konz. Elektrolyten stellt Vf. eine besondere Theorie auf. *H. D.*

J. Billitzer. Elektrische Doppelschicht und absolutes Potential[2]. — Vf. hat sich als Ziel gesetzt, den Nullpunkt des elektrolytischen Potentials aufzufinden, d. h. eine Kombination Metall / Elektrolyt, die kein Potential aufweist. Bildet sich nach Helmholtz[3] an der Berührungsstelle Metall / Elektrolyt eine elektrische Doppelschicht, so daß Metall und Elektrolyt in verschiedenem Sinne elektrisch geladen sind, so muß, falls die beiden Teile der Doppelschicht eine endliche Entfernung voneinander haben, ein elektrischer Strom, der ein Potentialgefälle und hiermit auch ponderomotorische elektrische Kräfte hervorbringt, auf die Doppelschicht derart einwirken, daß sie, und mit ihr die Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt, nach einer Seite gezogen wird. Diese Anziehung kann nur dann Null sein, wenn die Doppelschicht verschwindet, d. h. die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt gleich Null ist. Kann man durch Variation des Elektrolyten die Bewegung zum Verschwinden bringen, so hat man ein Mittel, das absolute Potential zu bestimmen. Vf. hängte eine kleine Metallkugel in einen Elektrolyten, sandte einen Strom durch denselben, und änderte den Elektrolyten so lange, bis die durch das Mikroskop beobachtete Kugel beim Stromschluß sich nicht mehr bewegte. Die EMK der Kugel gegenüber dem Elektrolyten bestimmte er gegen die Normalelektrode. Die Bewegung tritt bei Leitern und Nichtleitern ein, sowohl bei Pt in Aceton, in dem das Pt negativ geladen ist, wie auch in Chlf., wo es positiv geladen ist, in Luft, H_2-atm. usw. Eine Umkehr wurde ferner bei Pt, Ag, Hg (letzteres in Form amalgamierten Au oder Pt) erzielt. Pt verhält sich ganz wie eine O_2- oder H_2-Elektrode. Sauerstoffbeladen, wie es durch Berührung mit Luft für gewöhnlich ist, lädt es sich gegen die meisten Lsgg. negativ; erhöht man jedoch seine O_2-Beladung durch Oxydationsmittel, z. B. durch H_2O_2, so wird es positiv gegen die Lsg.; ebenso ist etwas stärker, etwa elektrolytisch, mit O_2 beladenes Pt negativ in schwach alkalischen, positiv in schwach sauren Lsgg.; es ist also positiv, wenn es O''-Ionen entsendet, negativ, wenn es dieselben aus der Lsg. aufnimmt. Dieselben Schlüsse gelten für den Fall einer H_2-Beladung in Reduktionsmitteln. Hg und Ag wurden in Lsgg. wechselnder $Hg^{\cdot\cdot}$- bzw. $Ag^{\cdot}$-Konz. verwendet und folgen derselben Regel. In allen Fällen, selbst mit Platin in Gasen wurde eine Umkehr beobachtet. Bei allen Messungen ergab sich bei der Umkehr eine Potentialdifferenz von etwa + 0,125 Volt gegen die 0,1 n Kalomelelektrode, welches demnach das absolute Potential der Kalomelelektrode ist. Von dem Punkte, welchen Hg, das zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert ist, einnimmt, weicht es um rund 0,74 Volt nach der Seite des Sauerstoffs ab und bildet eine Grenze zwischen unedlen und edlen Metallen. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer von

[1] Zeitschr. Elektrochem. **8**, 559—563. — [2] Daselbst, S. 638—642. — [3] Pogg. Ann. **165**, 228 (1853); Wied. Ann. **7**, 337 (1877).

Exner[1]) erdachten Methode, die eine Differenz von 0,77 bis 0,8 Volt im selben Sinne ergab. Als zweite Methode wurde die Wanderungsumkehrung der kolloidalen Metalle Pt, Ag und Hg bestimmt. Es ergab sich die Umkehrung bei denselben Elektrolytzuss. wie bei der ersten Methode. Schließlich ließ Vf. als dritte Methode Metallflitterchen in einem langen Zylinder von einer Elektrode auf die andere fallen, und erhielt einen Strom in einer Richtung; durch Änderung des Elektrolyten kann man den Strom verringern und schließlich seine Umkehrung herbeiführen. Fallendes Ag erzeugt in einer $AgNO_3$-Lsg. einen Strom, in welchem die positive Elektrizität in der Richtung der fallenden Teilchen fließt, setzt man jedoch der Lsg. BrK oder JK zur Verminderung der $Ag^{\cdot}$-Konz. zu, so kehrt sich der Strom um. Auch diese Methode ergab das gleiche Resultat. — An diesen Vortrag schloß sich eine Diskussion, in der Haber nicht veröffentlichte Versuche von Luggin beschrieb. Luggin drückte Fl. durch ein Platingitter und beobachtete die entstehenden „Diaphragmenströme". Durch Änderung der Konz. ergibt sich ein Punkt, wo das Hindurchdrücken keinen Strom erzeugt, wo also das Drahtdiaphragma gegen die Lsg. das Potential Null hat. Die Versuche sind leider durch den Tod Luggins unterbrochen worden. *H. D.*

J. J. van Laar. Über die Asymmetrie der Elektrokapillarkurve[2]). — Es sind begründete Zweifel vorhanden, ob beim Maximum der *Oberflächenspannung des Quecksilbers* wirklich das Potential Null für Hg | Lsg. herrscht, wie es die Helmholtzsche Kapillartheorie fordert. Vf. entwickelt eine Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Hg von seiner elektrischen Ladung. Die Gleichung ergibt eine Kurve, die aus zwei Stücken verschiedener Parabeln besteht, die an der Stelle ineinander übergehen, wo das absolute Potential Hg | Lsg. Null ist. Die Kapillarkurve ist unsymmetrisch, d. h. fällt auf beiden Seiten des Maximums in verschiedener Steilheit ab; der negative Ast, wo das Potential negativ ist, ist steiler, hat aber ein Maximum, das an ganz anderer Stelle liegen kann als die Stelle, wo das Potential Null ist. Vf. rechnet ein Beispiel durch, wo der Unterschied 40 Millivolt beträgt. Das Kapillarelektrometer von Lippmann ist somit für eine genaue Bestimmung der absoluten Potentiale nicht tauglich. *H. D.*

Gouy. Elektrokapillare Eigenschaften organischer Basen und ihrer Salze[3]). — Vf. setzt seine früheren Messungen[4]) fort. Dort hatte er gefunden, daß Zusatz organischer Körper das Maximum der Kapillarkurve erniedrigt. Ersetzt man den Elektrolyten durch reine organische Fll., die nicht mehr W. enthalten, als zur Erzeugung genügender Leitfähigkeit nötig ist, so drücken sie das Maximum der Elektrometerkurve um so mehr herab, je mehr sie es in verd. wäss. Lsgg. tun. Für organische Basen ergibt sich: Sind die Basen an sich ohne Wirkung auf die Kapillarkurve, so geben gleichsäurige Salze dieser Basen fast gleiche Kurven. Im allgemeinen haben Basen eine um so größere Wirkung, je komplexer ihr Mol. ist. Stammen die Salze von aktiven Säuren ab, so wirken sie auf den aufsteigenden, stammen sie von aktiven Basen ab,

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **97**, 917, 1888; **100**, 607; **101**, 627, 1436; **103**, 845. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 384—398. — [3]) Compt. rend. **134**, 1305—1307. — [4]) Daselbst **132**, 822; **133**, 284, 1301; JB. f. 1901, S. 97.

auf den absteigenden Ast erniedrigend, d. h. das aktive Anion auf den positiven, das aktive Kation auf den negativen Zweig der Oberflächenspannungskurve erniedrigend. Das Maximum wird von starken Basen stärker erniedrigt als von ihren Salzen. Bei schwachen Basen ist der Unterschied zwischen Salz und Base sehr klein. *H. D.*

George J. Burch. Beiträge zur Theorie des Kapillarelektrometers. I. Über den Isolationswiderstand des Kapillarelektrometers und die kleinste Elektrizitätsmenge, die nötig ist, einen Ausschlag zu erzeugen [1]). — Ein geladenes Kapillarelektrometer hält seine Ladung nicht nach Stromöffnung konstant, sondern der Ausschlag nimmt zeitlich ab. Die Ursache ist die mangelhafte Isolation der Apparatur. Die sich auf dem Glas niederschlagende Feuchtigkeit leitet und bildet so einen Kurzschluß zwischen den beiden Quecksilbermassen; dieser Effekt ist vom Wetter abhängig. Ferner kriecht die Säure zwischen dem Hg und der Glaswand hindurch, wodurch eine weitere Veränderung der Stellung des Hg-Meniskus entsteht. Die Selbstentladung bewirkt, daß auch während der Messung fortwährend ein schwacher Strom durch das Elektrometer fließt. Eine Ladung mit 0,01 elektrostatischer Einheit erzeugte in des Vfs. Apparat noch eine meßbare Verschiebung des Meniskus. *H. D.*

George J. Burch. Beiträge zur Theorie des Kapillarelektrometers. II. Eine bewährte Form des Instruments [2]). — Der Apparat läßt sich ohne Figur [3]) nicht genau beschreiben. Die große Quecksilberelektrode befindet sich in einem pfeifenförmigen Rohre. In die darin befindliche, das Hg bedeckende Säure taucht ein U-förmig ausgeschnittenes Glimmerplättchen, das auf beiden Seiten mit einem mikroskopischen Deckglas bedeckt wird. Es entsteht also ein ganz dünner Raum in dem Ausschnitt der Glimmerplatte, in den die Säure infolge der Kapillarität aufsteigt. Hier hinein wird nun die Spitze der ausgezogenen Glasröhre getaucht, die die andere Quecksilberelektrode enthält. Sie läßt sich mittels eines Mikroskopes beobachten. *H. D.*

P. Boley. Über ein Kapillarelektrometer [4]). — Das vom Vf. konstruierte Kapillarelektrometer ist auch für Amalgame bestimmt, mit denen das Lippmannsche Elektrometer nicht funktioniert, weil sie für die feinen Kapillaren desselben nicht beweglich genug sind. Ein U-Rohr trägt auf einem seiner Schenkel eine Glaskugel; diese und das U-Rohr sind mit dem zu untersuchenden Amalgam so weit gefüllt, daß das Amalgam das Rohr gerade vollkommen füllt und auf dem freien Schenkel eine etwas erhöhte Kuppe bildet. Dieser Schenkel ist konzentrisch in ein weiteres Rohr eingeschmolzen. Letzteres enthält den Elektrolyten und steht mit einer großen Glaskugel in Verb., in welcher sich die große Hg-Elektrode befindet. Durch Polarisation ändert sich die Oberfläche des polarisierten Amalgams und somit die Höhe der Kuppe auf dem freien U-Rohrschenkel. Vf. hat den Apparat mit reinem Hg und mit Ag-Amalgam geprüft und fand bei einer Weite des U-Rohres

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **70**, 221—226; Electrician **49**, 235—236. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **71**, 102—105; Electrician **50**, 357—358. — [3]) Figur und Beschreibung s. a. Jahrb. d. Elektrochem. **9**, 33. — [4]) Compt. rend. **134**, 463—465; J. de Physic [4] **1**, 384; L'Electricien **23**, 216—217.

von $^1/_2$ bis 2 mm eine Empfindlichkeit von $0{,}3 \times 10^{-4}$ Volt, die eine Bewegung des 1 mm starken Quecksilbertropfens um $^1/_8$ mm in einem hundertfach vergrößernden Mikroskop hervorbrachten. Bis $^1/_{100}$ Volt sind die Bewegungen der Kuppe proportional der Spannung. Vf. tauft das Instrument „électromètre à goutte libre“. Er hofft mit ihm die wahren Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Fll. nach der Methode der größten Oberflächenspannung bestimmen zu können. *H. D.*

L. Poincaré. Benutzung des Kapillarelektrometers zur Messung der wahren Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Elektrolyten[1]). — Vf. macht im Anschluß an die Veröffentlichung von Boley (voriges Ref.) darauf aufmerksam, daß er bereits 1891 ein Elektrometer beschrieben habe, mit dem er Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und Elektrolyten gemessen habe. Er bespricht einige seiner Messungen am Zinnamalgam. *H. D.*

J. Chaudier. Änderung der elektromotorischen Kraft und des Temperaturkoëffizienten des Daniellelementes mit der Konzentration des Zinksulfates[2]). — Vf. hat vor, eine Reihe von dem Daniellelement ähnlich aufgebauten Elementen mit verschiedenen Metallen zu untersuchen. Die Resultate am Daniellelement, dessen Kupferseite gesättigte $CuSO_4$-Lsg., dessen Zinkseite $ZnSO_4$-Lsg. verschiedener Konz. enthielt, gemessen auf $^1/_{10000}$ Volt zwischen 5 und 20°, sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die beiden Elementteile waren durch ein Heberrohr mit Watte verbunden, dessen Schenkel die beiden Lsgg. enthielten. Über die Einzelheiten der Messungen ist sonst nichts mitgeteilt. Nimmt man an, daß dieselben zuverlässiger sind als die theoretischen Betrachtungen des Vfs., so hat ein Daniellelement mit konz. und verd. Lsgg. einen negativen Temperaturkoëffizienten, der bei $^1/_2$ und 7,5 $ZnSO_4$ pro 100 W. Null wird und dazwischen einen positiven Wert mit einem Maximum bei etwa 3 hat. Vf. will die Nernstsche Formel auf das Element anwenden, gibt ihr aber die Form

$$E = K \,.\, T\left(log\frac{P}{p} - log\frac{P'}{p'}\right) + T\frac{dE}{dT},$$

woraus er den Schluß zieht, daß die Lösungstension des Zn stark mit der Verdünnung abnimmt. Vf. hat also ganz unsachgemäß den Temperaturkoëffizienten $T\frac{dE}{dT}$ aus der Helmholtzschen Formel (die Vf. übrigens die Formel von Lord Kelvin nennt) in die Nernstsche Formel mit hinübergenommen. Übrigens kann man aus den Messungen, auch wenn sie richtig sein sollten, ohne weitere Umrechnung auf die osmotische Theorie des Daniell-Elementes natürlich auch keinen Schluß ziehen, da die EMKK an der Berührungsfläche der beiden Lsgg. in Rechnung zu setzen wären. *H. D.*

T. Godlewski. Über den osmotischen Druck einiger Lösungen, berechnet aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten[3]). — Kennt man den Dissoziationsgrad einer verd. Lsg. eines Salzes und die EMK der Konzentrationsketten ohne Überführung

---

[1]) Compt. rend. 134, 527. — [2]) Daselbst, S. 277—279. — [3]) Krak. Akad. Anz. 1902, S. 146—163.

zwischen der verd. und einer konzentrierteren Lsg. desselben Salzes, so kann man daraus nach Formeln, die Vf. ableitet, den Dissoziationsgrad der konz. Lsg. berechnen. Vf. bestimmte die EMK von Ketten des Typus:

$$\begin{array}{r|l|l} Zn & ZnCl_2 & HgCl, Hg \\ Cd & CdSO_4 & Hg_2SO_4, Hg \\ Cd & CdCl_2 & HgCl, Hg. \end{array}$$

Bei mäßigen Konzz. erhält man Übereinstimmung mit den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissoziationsgraden. Bei höheren Konzz. wirken die Abweichungen von den Gasgesetzen so, daß sie die Abnahme der Dissoziation in einem gewissen Gebiete kompensieren und bei höheren Konzz. überkompensieren. Die Dissoziation nimmt dort also scheinbar mit wachsender Konz. zu. Bei $CdSO_4$ treten die Abweichungen schon bei niedrigen Konzz. auf, bei 0,1 n ist der aus der Leitfähigkeit berechnete Dissoziationsgrad um 50 Proz. höher als der aus den Potentialmessungen gewonnene. Bei höheren Konzz. tritt wieder Übereinstimmung, bei noch höheren ein Wachsen des osmotischen Druckes über den aus den Leitfähigkeiten berechneten Wert ein. Bei $CdCl_2$-Lsgg. erstreckt sich die Übereinstimmung zwischen beiden Dissoziationswerten auf größere Gebiete, bis zu 0,1 n Lsgg. In allen drei Fällen tritt bei einer gewissen Konz. ein Minimum des Verhältnisses „osmotischer Druck : Konzentration“ ein. Vf. betont, daß die Resultate nicht als Argumente gegen die Dissoziationstheorie Verwendung finden können, macht aber keine Versuche zur Erklärung dieser Abweichungen. Die Ursache dürfte in der Komplexbildung zu suchen sein, da die entstehenden metallhaltigen Komplexionen sich an der Leitfähigkeit beteiligen, auf das Potential der Metalle gegen die Lsg. aber nicht einwirken können, wie es die $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen tun. *H. D.*

W. Reinders. Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält[1]. — Vf. berechnet in dieser rein mathematischen Arbeit die Gleichgewichtsbedingungen zwischen einer Lsg. und zwei Metallen. Es lassen sich drei Fälle unterscheiden: 1. Die Metalle haben keine Wechselwirkung aufeinander; Beispiel: $H_2 + 2AgJ \rightleftarrows 2Ag + 2HJ$ (Danneel). 2. Die Metalle bilden eine homogene feste oder flüssige Lsg.; Beispiel: $2Hg + 2AgNO_3 \rightleftarrows Hg_2(NO_3)_2 + 2Ag(Ogg)$, andere Amalgame (Jäger, Bijl, Herschkowitsch, Lindeck, Meyer, Richards, Lewis). 3. Die Metalle bilden eine Verb.; Beispiel: Messing (Herschkowitsch u. a.). Vf. diskutiert den Verlauf der Kurven „EMK—Zus. der metallischen Elektrode“, und bespricht die elektroanalytische Metalltrennung. Zum Schluß wendet er sich gegen die Nernstsche Anwendung der Phasenlehre auf ein galvanisches Element, weil der Elektrolyt nicht als homogene Phase aufzufassen sei. Z. B. ist im Clarkelement am Zinkpol kein Hg_2SO_4, am Hg-Pol aber eine gesättigte Lsg. dieses Salzes. Wenn in einem konstanten Element Gleichgewicht herrschte, so müßte seine EMK = 0 sein. Man müsse also, wenn man das Phasengesetz auf konstante Elemente anwenden will, jede Elektrodenseite für sich betrachten. *H. D.*

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 42, 225—240.

F. Haber. Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle [1]). — G. Meyer hat für die EMK von Ketten, die zwei Amalgame von den verschiedenen Metallkonzz. c_1 und c_2 als Elektroden haben, die Formel $E = \frac{RT}{n} ln \frac{c_1}{c_2}$ bestätigt und daraus geschlossen, daß die Metalle Na, Zn, Cd, Pb, Sn und Cu in den Amalgamen einatomig sind. Nun kann aber auch Bildung einer Metallverb. von der Form $Hg_m Me$ dabei stattfinden (z. B. $Hg_5 Na$ oder $Hg_6 Na$), oder einer solchen von der Formel $Hg_m Me_n$. Die Meyerschen Messungen widersprechen der letzten Form, nicht aber der ersteren, beweisen also nichts für die Einatomigkeit ohne Bildung einer Amalgamverb. Unter der Annahme nämlich, daß das gebildete Amalgam $Hg_6 Na$ ist, welches bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, ergibt sich die Formel der EMK zu

$$E = 0{,}1983 . 10^{-3} . T \left[log \frac{c_1}{c_2} + 0{,}039 (c_1 - c_2) \right] .$$

Die nach dieser Formel berechneten Potentialwerte weichen von den nach der einfachen Meyerschen Formel berechneten bei den in Betracht kommenden Konzz. so wenig ab, daß die Differenz innerhalb der Versuchsfehler liegt, so daß die Meyerschen Messungen eine Entscheidung zwischen einer einfachen einatomigen Natriumlsg. und einer Verb. nicht liefern können. Bei hohen Konzz. gelten die Gasgesetze nicht mehr. Die letzte Formel, die die exaktere von beiden ist, erhält man, wenn man diejenige von Meyer mit einer Formel von Türin kombiniert. Bei konzz. Amalgamen muß man mit der Dampfspannung des Hg im Amalgam rechnen. Man bekommt dann ähnliche Formeln, wie Dolezalek [2]) sie für die EMK des konz. Bleiakkumulators bei verschiedenen Säurekonzz. abgeleitet hat. Eine Prüfung ist wegen Unkenntnis der Hg-Dampfspannungen zurzeit nicht möglich. *H. D.*

F. Haber und M. Sack. Kathodenauflockerung und Kathodenzerstäubung als Folge der Bildung von Alkalilegierungen des Kathodenmaterials [3]). — Nach den Versuchen von Haber und Bredig zerstäuben die Metalle Pb, Sn, Tl, Sb, As, Bi, nicht aber Zn und Cd, wenn sie in einer Alkalisalzlsg. kathodisch polarisiert werden. Der Zerstäubung geht eine Auflockerung voraus. Vff. haben den Vorgang eingehender untersucht. Da chemisch dargestellte Alkalilegierungen dieselbe Zerstäubung zeigen, wenn sie mit W. zusammen kommen, so wurden solche Legierungen hergestellt und ihr Potential gemessen. Um die Zerstäubung dabei zu vermeiden, wurden die Lsgg., meist LiCl in A., in einem Ätherkohlensäurebrei abgekühlt. Als Vergleichselektrode diente eine Hg | Hg_2O + KOH-Elektrode, die gegen H_2 in derselben Lsg. 0,942 Volt hat. — *Bleinatrium*: Die erste Steigung der Kurve „Stromstärke/Spannung" beginnt bei 1,3 Volt gegen die Hg-Elektrode, da Blei für H die Überspannung 0,36 Volt hat (Coehn und Dannenberg [4]); eine lebhafte H_2-Entw. entsteht aber erst bei 1,6 bis 1,7 Volt. Nach längerer

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 399—406. — [2]) Theorie des Bleiakkumulators, Verlag Knapp-Halle, 1901. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 245—255. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **38**, 609; JB. f. 1901, S. 120.

H_2-Entw. ist die Elektrode matt geworden, und zwar infolge der Bildung einer Legierung von Na + Pb, die sekundär W. zers. Chemisch dargestellte Legierungen von 4,5 Proz. Na entwickeln nämlich langsam H_2, solche von 8 Proz. zerstäuben dagegen unter W. heftig. Legierungen von 6,1 bis 6,2 Proz. haben Potentiale von 0,7 bis 1,0 Volt; bei 6,3 Proz. findet ein Sprung des Potentials statt bis etwa 1,8 Volt. Aus dieser Übereinstimmung des Potentials mit der zum Mattwerden der Elektrode nötigen Polarisation ist zu schließen, daß das *Mattwerden* tatsächlich auf Bildung einer Legierung zurückzuführen ist. Eine *Zerstäubung* der polarisierten Elektrode findet erst bei etwa 2,4 bis 2,5 Volt (immer gegen die Hg-Elektrode gerechnet) statt, sie beginnt erst, wenn die Legierung tief genug eingedrungen ist. — *Zinnatrium*: Bei einer Polarisation von 1,3 bis 1,4 Volt beginnt die Auflockerung mit gleichzeitigem stärkeren Stromanstieg, bei 2,3 bis 2,4 Volt die Zerstäubung. Zn-Na-Legierungen von 6,2 bis 6,7 Proz. Na haben Potentiale um 1 Volt herum, solche von 8,6 Proz. 1,4 Volt; erstere zerstäuben nicht unter W., letztere dagegen tun es. Zn und Cd bilden schwer Na-Legierungen, sie zerstäuben auch nicht bei der Elektrolyse. Pt zeigt Auflockerung. — *Natriumamalgam*: Die Legierungen über 2,3 Proz. Na (Hg_5Na) sind unedle Metalle (über 1,4 Volt gegen die Hg-Elektrode in alkoh. LiCl-Lsg. bei der Temperatur des Kohlesäureätherbreies); unter 1,8 Proz. Na (Hg_6Na) sind sie eben so edel wie Hg, dazwischen liegen schwankende Potentialwerte (0,6 bis 1,4). Die Na-armen Legierungen haben aber bei höheren Temperaturen ein um 1,5 Volt höheres Potential und nehmen das edle Potential erst an, wenn sie steinhart gefroren sind. Wahrscheinlich wird das Na aus der Oberfläche fortgelöst, und diffundiert infolge der festen Beschaffenheit nicht von innen her nach. Zum Schluß bemerken Vff., daß es nicht wahrscheinlich ist, daß Natriumamalgam eine Lsg. von einatomigem Na in Hg ist, es ist hingegen wahrscheinlich eine Lsg. von Hg_6Na und Hg_5Na in Hg. *H. D.*

F. Haber. Über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung; zugleich ein Nachtrag zu der Mitteilung über Kathodenauflockerung und Zerstäubung[1]). — Im Anschluß an die vorige Arbeit berechnet Vf. zunächst die freie Energie der Auflösung von *Messing* in reiner $ZnSO_4$-Lsg., d. h. der Bildung eines Messingmol. aus 2 Zn + 1 Cu. Er findet aus der Wärmetönung 1,1 Volt. Nach Herschkowitsch haben zinkreiche Legierungen bis zu der Zus. Zn_2Cu das Potential des Zn, wie der Theorie entspricht. Dort müßte das Potential auf 1,1 Volt abfallen, konstant bleiben bis 100 Proz. Cu und dann erst auf den Wert für Cu | $Zn^{\cdot\cdot}$-Lsg. fallen. Herschkowitsch fand aber, daß schon bei der Zus. Zn_2Cu das Potential auf den Wert für reines Cu abfällt, und nun konstant bleibt. Analog verhalten sich die Legierungen Zn_2Cu, Zn_4Ag, $ZnSb_2$, $SnCu_3$, $SnAg_4$. Hier liegt wahrscheinlich Deckschichtenbildung vor, ebenso wie sie nach den Versuchen von Haber und Sack für die natriumarmen SnNa- und PbNa-Legierungen bei — 80° nachgewiesen ist, und wie sie auch bei den Amalgamen bei tiefen Temperaturen vorhanden ist (vgl. oben). Sn und Pb entwickeln keinen H_2 aus NaOH, wohl aber die Na-armen Legierungen, die also ein anderes

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 541—552.

Potential haben als die reinen Metalle. Daß das nicht bei den Messungen in der gekühlten alkoh. LiCl-Lsg. zutage tritt, liegt an der Deckschichtenbildung. Ähnlich verschiedenes Verhalten bei tiefer und Zimmertemperatur findet man bei den Amalgamen. In der Kälte des Ätherkohlensäurebreies bildet sich bei den einen eine Pb-, bei den anderen eine Hg-Decke. Dadurch wird das Potential gleich dem des Pb bzw. dem des Hg. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich diese Decke nicht, und zwar beim Amalgam, weil immer neues Na aus dem Innern an die Oberfläche der flüssigen Masse gelangt, und beim Bleinatrium, weil der Elektrolyt, indem er unter Gasentw. das Natriat angreift, immer neue unzersetzte Anteile desselben erreicht. — Aus den Versuchen ergibt sich folgendes Bild für das Verhalten der Bleinatriumlegierungen. Es sind in der Kurve „Prozentgehalt/Potential" zwei charakteristische Sprünge vorhanden. Der eine scheidet die Schwermetalle Blei und Zinn von ihren ruhig wasserzersetzenden Natriaten. Er ist in NaOH-Lsg. von Zimmertemperatur meßbar, verschwindet aber bei Messung in tief gekühlter LiCl-Lsg. durch Deckschichtenbildung. Der zweite trennt die ruhig wasserzersetzenden von den zerstäubenden Natriaten. Er läßt sich qualitativ in der gekühlten LiCl-Lsg. ausgezeichnet konstatieren, während seine Beobachtung in Lauge von Zimmertemperatur durch die Heftigkeit der W.-Zers. verhindert wird. Wahrscheinlich bestehen die armen Natriate aus zwei Phasen Pb bzw. Sn, gemengt mit Pb_xNa bzw. Sn_xNa. Pb_xNa und Sn_xNa sind die „ruhig wasserzersetzenden" Natriate. Die reichen Natriate bestehen ebenfalls aus zwei Phasen Pb_yNa bzw. Sn_yNa und Pb_xNa bzw. Sn_xNa. Pb_yNa und Sn_yNa sind die „zerstäubenden" Natriate. — Vf. leitet die Energiegleichungen für die Vorgänge bei dem Inlösunggehen dieser Natriate ab. Zum Schluß faßt er noch einmal die gesamten Resultate und Erwägungen seiner Arbeiten über die Auflockerungs- und Zerstäubungserscheinungen zusammen. *H. D.*

Max Reuter. Über Amalgampotentiale[1]). — Im Anschluß an die vorstehenden Arbeiten von Haber und von Haber und Sack bestimmt Vf. nach derselben Methode die Potentiale von *Kaliumamalgamen*. Vf. beschreibt eine sehr praktische Methode, um Kaliumamalgame von bekannter und gleichmäßiger Zus. zu erhalten. Eine Tabelle der Meßresultate enthält den Gehalt der Amalgame an K und die Potentiale gegen die Hg-Elektrode, sowie die Potentiale umgerechnet auf $H_2 \longrightarrow {}^1/_1\, n\, H^{\cdot} = 0$. Während das Potential der ärmeren Amalgame nur einige Zehntel Volt beträgt, steigt es bei 7,7 Proz. Atomproz. = 1,64 Proz. K plötzlich auf 1,7 und dann langsam weiter. 7,7 Proz. K entsprechen aber der bekannten wohldefinierten Verb. $Hg_{12}K$. Legierungen mit mehr K als $Hg_{12}K$ sind also unedel, Legierungen mit weniger K sind edel bei der Messung in gekühlter alkoh. LiCl-Lsg. Der Theorie nach müßten die K-armen Legierungen ein viel höheres Potential haben, als gefunden ist; die Ursache ist auch hier Deckschichtenbildung. Verhindert man dieselbe, indem man das Amalgam langsam auftaut, so springt sein Potential plötzlich auf 1,98 Volt, den berechneten Wert. Dasselbe Potential hat ein Amalgam, welches mehr

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 801—808.

als 7,7 Proz. K enthält, welches also nicht mehr aus $Hg_{12}K + Hg$, sondern aus $K + Hg_{12}K$ zusammengesetzt ist, auch bei — 80°, denn da kann sich keine Deckschicht aus reinem Hg bilden. Oberhalb 7,7 Proz. gibt es noch zwei weitere Verbb., deren Bildungswärmen bekannt sind, $Hg_{0}K$ und $Hg_{2}K$. Man kann aus den Bildungswärmen die Potentiale annähernd berechnen, und findet Übereinstimmung mit den Messungen. — Zum Schluß wurden noch einige Na-Amalgampotentiale gemessen. Die Zahlen folgender Tabelle bedeuten das Potential „Amalgam | LiCl in A. bei — 80°“ für $H_2 \rightarrow {}^1/_1 n H^{\cdot} = 0$. Interessant ist, daß wenig Hg das Potential der Alkalimetalle so stark herabdrückt, während man sonst beobachtet, daß edle Metalle das Potential unedlerer erst bei größerem Zusatz herabsetzen.

Atomprozente an Alkalimetall	Gewichtsprozente an Alkalimetall	Potential bezogen auf $H_2 \rightarrow H^{\cdot} = 0$
Kaliumamalgame		
Spur	Spur	— 0,14
7,55	1,57	+ 0,352
7,95	1,66	+ 0,417
8,40	1,76	+ 1,558
9,02	1,9	+ 1,670
10,53	2,25	+ 1,822
11,3	2,42	+ 1,853
19,5	4,5	+ 2,45
19,5	4,5	+ 2,22
27,9	7,6	+ 2,226
50,8	16,8	+ 2,334
83,6	49,9	+ 2,48
95,1	79,3	+ 2,6
98,9	94,4	+ 2,71
100	100	+ 3,035
Natriumamalgame		
81,1	33,1	+ 2,31
88,2	46,3	+ 2,19
96,2	74,0	+ 2,28
100	100	+ 2,633

H. D.

S. B. Christy. Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen[1]). — Vf. hat das Potential von Metallen gegen Cyanidlösungen gemessen. Die vorliegende deutsche Übersetzung der Arbeit wimmelt von Unrichtigkeiten, die aber größtenteils — nicht alle — dem Übersetzer zuzuschreiben sind. Immerhin geben die Messungen ein ungefähres Bild von der für das metallurgische Cyanidverfahren wichtigen lösenden Kraft von KCN auf Metalle. Vf. gibt zunächst Meßreihen gleicher Natur von v. Oettingen[2]) wieder über das Potential von Au, Ag, Cu, Hg, Ni, Co, Fe, Fe_2O_3, PbO_2, Pb und Zn gegen KCN-Lsgg. von 1, 0,1, 0,01, 0,001 n-KCN. Darauf gibt Vf. in ausgedehnten Tabellen seine Messungen wieder, aus denen er nachstehende Tabelle zusammenstellt. Um die Potentialwerte verwerten zu können, müßte man Angaben über den Metallgehalt der Lsgg. kennen, da nach der Nernstschen Formel das Potential von demselben abhängig ist. In keinem Fall hat Vf. etwas über den Metallionengehalt angegeben oder gefolgert; doch scheint aus einigen Bemerkungen hervorzugehen, daß er die KCN-Lsgg. mit dem betreffenden Metallcyanid gesättigt hat. Nicht ganz verständlich ist, wie Vf. zu obigen Werten gelangt; er findet z. B. für das Potential von Cu | 0,01 KCN die Zahlen + 0,37, + 0,146, + 0,310, + 0,356 und + 0,014 und berechnet daraus den Mittelwert + 0,430!

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 8, 48—58, 198—207, 221—231. — [2]) J. Chem. and Metall. Soc. South-Africa 1899.

Konz. der KCN	Zn	Cu	Au	Ag	Pb	Hg	Fe
1	+ 0,945	+ 0,930	+ 0,402	+ 0,340	+ 0,200	+ 0,150	— 0,030
10^{-1} . . .	+ 0,870	+ 0,680	+ 0,265	+ 0,195	+ 0,160	+ 0,050	— 0,090
10^{-2} . . .	+ 0,775	+ 0,430	+ 0,090	+ 0,055	+ 0,110	+ 0,040	— 0,120
10^{-3} . . .	+ 0,415	— 0,050	— 0,310	— 0,310	+ 0,070	— 0,190	— 0,130
10^{-4} . . .	+ 0,385	— 0,250	— 0,450	— 0,420	+ 0,050	— 0,590	— 0,140
10^{-5} . . .	+ 0,355	— 0,270	— 0,565	— 0,460	+ 0,040	— 0,600	— 0,150
10^{-6} . . .	+ 0,330	— 0,280	— 0,620	— 0,495	+ 0,040	— 0,635	— 0,160
Wasser . .	+ 0,280	— 0,320	— 0,720	— 0,570	+ 0,040	— 0,640	— 0,200

Solche nicht ganz ungezwungene Mittelwertberechnungen finden sich verschiedentlich. Ferner bestimmt Vf. das Potential von Au gegen KOH und KCl verschiedener Konz.:

Konz. =	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001
KCl	— 0,487	— 0,510	— 0,523	— 0,533	—	—
KOH	— 0,381	— 0,422	— 0,468	— 0,486	— 0,505	— 0,526

Zum Schluß vergleicht Vf. die Auflösungsgeschwindigkeit des Au in KCN-Lsgg. mit dem Potential. Von etwa 0,002 n-KCN ab aufwärts deckt sich die Kurve „Auflösungsgeschwindigkeit / KCN-Konz." mit der Kurve „Potential / KCN-Konz.". Bis 0,00025 n KCN löst sich kein Au in KCN, wenn O abwesend ist, die Auflösung wächst von da ab mit der KCN-Konz. Ist O anwesend, so ist die Auflösungsgeschwindigkeit größer als ohne O. Vf. diskutiert seine Versuche mit Hilfe der Dissoziationstheorie und findet die Anwendbarkeit der Theorie auf seine Messungen; doch entbehren seine Diskussionen der zahlenmäßigen Grundlage aus den oben genannten Gründen. Daß der Sauerstoff, ob er als O_2 oder als Superoxyd vorhanden ist, die Auflösung der Metalle in KCN verstärkt, wird an einem Element aus zwei Goldstreifen gezeigt, von denen eine in sauerstofffreier, die andere in sauerstoffhaltiger KCN-Lsg. stand; der Strom fließt durch die Lsg. von der O-freien zur O-haltigen Lsg. Trotzdem findet man zuweilen, daß sich Au in einer H_2O_2-freien Lsg. schneller löst als in einer H_2O_2-haltigen. Vf. bespricht die Theorien von Maclaurin und Bodländer über den Mechanismus der Au-Auflösung in KCN-Lsgg., er schließt sich den Anschauungen von Bodländer an. *H. D.*

E. H. Riesenfeld. Konzentrationsketten mit nicht mischbaren Lösungsmitteln [1]). — Vf. leitet die Theorie solcher Ketten ab und prüft sie durch Messungen. An der Trennungsfläche der beiden Lsgg. in den Lösungsmitteln L_1 und L_2 tritt infolge der Verschiedenheit der Verteilungskonstanten von Anion und Kation eine EMK auf, die nach Nernst $\frac{RT}{m^{\cdot}} ln \frac{k^{\cdot}\gamma^{\cdot}}{c^{\cdot}} = -\frac{RT}{m'} ln \frac{k'\gamma'}{c'}$ ist. $c^{\cdot}$ und c' sind die Konzz. von Kation und Anion im Lösungsmittel L_1, $\gamma^{\cdot}$ und γ' dieselben im Lösungsmittel L_2, $m^{\cdot}$ und m' die Wertigkeiten. Die Messungen solcher Ketten sind vorläufig aussichtslos, wohl aber sind meßbar Ketten des Typus

$$Me \mid Me\text{-Salz } c_1 \text{ in } L_1 \mid Me\text{-Salz in } L_2 \mid Me\text{-Salz } c_2 \text{ in } L_2 \mid Me,$$

[1]) Ann. Phys. [4] 8, 616—625.

deren EMK durch einen Kreisprozeß mit isothermer Destillation zu

$$E_K = -2(1-n_2)\frac{RT}{m} ln \frac{c_1}{c_2} \quad \text{und} \quad E_A = 2 n_2 \frac{RT}{m} ln \frac{c_1}{c_2}$$

zu berechnen ist. E_K gilt, wenn die Elektroden in bezug auf das Kation, E_A wenn sie in bezug auf das Anion reversibel sind. n_2 ist die Überführungszahl des Anions im Lösungsmittel L_2. Vf. bestimmte die EMK von Ketten mit KCl, LiCl, KBr und KJ als Elektrolyt, Phenol als L_2, Wasser als L_1 und Hg | Merkurohaloid als Elektroden, und fand (Mittelwert aus mehreren Messungen):

Elektrolyt	EMK der Konzentrationskette		Überführungszahl	
	ohne Phenol	mit Phenol	in Wasser	in Phenol
KJ	0,0321	0,041	0,493	0,646 (0,809)
KBr	0,0523	0,068	0,493	0,643 (0,804)
KCl	0,0518	0,069	0,493	0,645 (0,808)
LiCl	0,0340	0,0573	0,34	0,574 (0,771)

Die beiden Lsgg. in W. waren 0,1 und 0,01 n, die Konz. in Phenol ist ohne Einfluß. Zum Vergleich sind die Werte der gewöhnlichen Konzentrationsketten und der Überführungszahlen in W. beigefügt. In Klammern stehen die Überführungszahlen in Phenol, die Vf. durch Konz.-Bestst. gefunden hat (vgl. an anderer Stelle). Der Grund der Nichtübereinstimmung ist nicht gefunden worden, vielleicht liegen Hg-Halogenkomplexe vor, bei KJ z. B. jedenfalls, wie der kleine Wert 0,0321 zeigt; vielleicht liegt auch der Grund in einer Kataphorese des Wassers. *H. D.*

Berthelot. Untersuchungen über elektromotorische Kräfte[1]. — Vf. beginnt hiermit eine Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Stromerzeugung durch chemische Rkk. beschäftigen. Hauptzweck ist, sein Principe du travail maximum (vollständige Umwandlung der Reaktionswärme in elektrische Arbeit) zu stützen. Leider hat er die Literatur völlig unberücksichtigt gelassen, sowohl was Meßmethoden wie auch was die Resultate anlangt. In der ersten, vorliegenden Veröffentlichung definiert er zunächst die wirklichen chemischen Wärmen als die Wärmetönungen von solchen Rkk., die zu vergleichbaren Zuständen der reagierenden Substanzen führen, also entweder zu festen Körpern oder gasförmigen von bestimmter Dichte, also frei sind von den Wärmewirkungen der Verdampfung, der Schmelzung, der Auflösung oder der partiellen Dissoziation, wie auch von Zufuhr äußerer Arbeit. Nur wenn man die so korrigierten Bildungswärmen wähle, komme man zu einer einwandsfreien Prüfung des Prinzips der maximalen Arbeit. Auch die gemessene EMK der Rk. müsse korrigiert werden, weil nicht nur die chemische Wirkung der Rk., sondern auch physikalische Ein-

[1]) Compt. rend. **134**, 793—807, 932.

flüsse den gemessenen Wert beeinflussen. Sonst komme es dahin, daß die „Voltaische Wärme", wie Vf. die freie Energie der Rk. nennt, manchmal gleich, manchmal größer und manchmal kleiner gefunden werde als die Wärmetönung. Wenn man aber die korrigierten Werte von beiden vergleiche, so müsse das Principe du travail maximum Geltung haben, denn die Änderung der gebundenen Energie wird dann Null. Als Beispiel bringt Vf. das Daniellelement. Hier seien die Lösungswärmen der Salze $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ sehr nahe gleich, daher würden die genannten störenden Einflüsse Null, und daher chemische Wärme und Voltaische Wärme gleich. Hätte Vf. nicht die vorliegende Literatur völlig unbeachtet gelassen, so hätte er gesehen, daß alle die sog. störenden Einflüsse seit langem mit Erfolg in Rechnung gezogen sind. und daß in vielen Fällen die Helmholtzsche Formel bestätigt worden ist, in keinem Falle aber bisher versagt hat; das Principe du travail maximum ist oft und unzweifelhaft als unhaltbar erwiesen worden. Vf. hat nun eine Reihe von elektromotorischen Kräften einfacher chemischer Rkk. gemessen und sie mit den ebenfalls von ihm gemessenen „wahren chemischen Wärmen" verglichen. Die Untersuchungen sind auf folgende Systeme ausgedehnt: 1. Rk. einer freien Säure und freien Base: 2. Rk. einer Säure auf ein Na- oder NH_4-Salz; 3. Rk. einer gelösten Base, wie NaOH oder NH_3, auf Salze derselben Base; 4. Rk. einer Säure auf das Salz einer anderen Säure, speziell auf Bicarbonate; 5. Konzentrationsketten von Salzen; 6. Einfluß der Atmosphäre, speziell des H_2, auf die Elektroden, mit Anwendung der Groveschen Gaskette. — Schon die Versuchsanordnung bedingt Fehler. Um z. B. die EMK einer Neutralisationskette zu messen, taucht Vf. Platinelektroden in die durch ein Diaphragma getrennten Lsgg. und mißt die EMK. Natürlich waren die Pt-Elektroden mit O_2 von $^1/_5$ atm. gesättigt, bleiben es aber bei der Messung nicht, so daß sie undefinierte Elektroden bilden. (Vf. meint, daß unter diesen Umständen der Sitz der chemischen Rk., die die EMK hervorruft, nicht an den Elektroden ist, sondern in der Wand des Diaphragmas.) Die Folge davon sind ganz zufällige Zahlen, wie 0,45 Volt für die Rk. HCl + NaOH und 0,6 Volt für H_2SO_4 + NaOH, und es hat somit keinen Zweck, die Zahlen hier alle wiederzugeben. Bei einem Element Pt | NaCl — NaOH | Pt fand Vf. 0,39 Volt (= 9,2 cal.), einen Wert, der ebenfalls zufällig ist. Daraus schließt Vf., daß z. B. in dem Element Hg | HgCl + KCl—KOH + $^1/_2$ Hg_2O | Hg genau die analoge Rk. stattfindet wie im obigen, daß also die EMK der letzten Zelle nur der Rk. zwischen KOH und KCl zuzuschreiben sei. Aus Messungen der Konz.-Kette Pt | NaCl + 10 H_2O—NaCl + 200 H_2O | Pt, die 0,12 Volt ergab, werden Schlüsse auf Hydratbildung gezogen, die wegen der Zufälligkeit des Wertes 0,12 natürlich ebenfalls keine reelle Bedeutung haben. — Vf. macht nun die Anwendung von seinen Messungen, doch mißlingt ihm der Versuch, die so gemessenen EMKK zur Arbeitsleistung zu zwingen, vollkommen, was ihn zu weiteren Hilfshypothesen veranlaßt. 48 Elemente der letztgenannten Form waren trotz ihrer 5,7 Volt nicht imstande, W. zu zers.; Vf. sucht die Ursache nicht in der Erschöpfung der Elektroden an O_2, sondern stellt eine Hypothese auf, die auf der Betrachtung von Reaktionsgeschwindigkeiten in den Diaphragmenwänden fußt. *H. D.*

Berthelot. Über einige Phänomene der Voltaischen Polarisation[1]). — Vf. hat gefunden, daß es Fälle gibt, wo durch Elektrolyse eine Polarisations-EMK auftreten kann, und daß es Stoffe gibt, die diese EMK verringern (die bekannte Tatsache der Polarisation und Depolarisation). Er findet auch, daß eine Kette Pt | verd. NaCl — konz. NaCl | Pt ihre EMK ändert, wenn statt der O_2-atm. eine H_2-atm. über der Zelle vorhanden ist. Die Ursache sucht er in der Bildung von Platinhydrid, die auch als Erklärung für den Unterschied zwischen der EMK der H_2-O_2-Ketten, 1,12 Volt, und der Zersetzungsspannung des W., 1,67 Volt, herangezogen wird; die Bildungswärme des Hydrids betrage 14 cal. = 0,6 Volt, wodurch der Unterschied erklärt sei. Vf. verwechselt die bekannte Tatsache, daß sich die Polarisation bei der Wasserelektrolyse schneller an der Kathode ausbildet (wegen der schnelleren Durchsättigung des Pt mit H_2 infolge der großen Diffusionskonstante des letzteren), mit der ebenfalls bekannten Tatsache, daß Oxydations- und Reduktionsmittel verschieden auf die EMK von Elementen wirken, je nachdem sie der Fl. des negativen oder des positiven Pols zugefügt werden. Er bestimmt die EMK der Ketten

Pt | Na_2SO_4—H_2SO_4 | Pt   Pt | Milchsäure—Na-Lactat | Pt
Pt | HCl—NaCl | Pt   Pt | HNO_3—$NaNO_3$ | Pt
Pt | Na_2SO_4—NaOH | Pt,

also Konzentrationsketten in bezug auf $H^{\cdot}$-Ionen, und setzte H_2O_2 oder Pyrogallol zu einem oder dem anderen Pol zu. Die EMK ist natürlich abhängig von der $H^{\cdot}$-Ionenkonz. Da aber über die Konz. der Säuren bzw. des NaOH nichts angegeben ist, sind die Zahlen des Vfs. nicht zu verwerten. *H. D.*

Berthelot. Anordnungen zur Erkennung der elektrolytischen Wirkung eines Elementes[2]). — Vf. beschreibt als neu zwei Methoden der Zersetzungsspannungsmessung, nämlich die Beobachtung des ersten Auftretens von H_2-Bläschen an Pt-Elektroden und die Verfärbung von Lackmus an den beiden Polen bei der Elektrolyse von Salzlsgg. Zur Variation der Elektrolysierspannung benutzt Vf. verschieden geschaltete Serien von Elementen (Cu-Zn-, Zn-Cd- und Pt-Zn-Elemente). Er findet die Zersetzungsspannung der H_2SO_4 zu 1,5 bis 1,6 Volt, übereinstimmend mit der Bildungswärme des W. Formol oder Pyrogallol erniedrigen sie auf 0,8 Volt. Vf. beschreibt viele einzelne Messungen, deren Einzelheiten und Ergebnisse nicht wiedergegeben zu werden brauchen, weil sie alle bekannt sind oder sich aus der Theorie der Elektrolyse ohne weiteres ergeben. Es sind qualitative Tastversuche. *H. D.*

Berthelot. Untersuchungen von Flüssigkeitsketten, deren Wirkung auf Oxydations- und Reduktionsreaktionen beruht. Gemeinsame Lösungsmittel. Wirkung von Basen auf Säuren[3]). — Vf. untersuchte eine Reihe von Elementen, die auf beiden Seiten denselben Elektrolyten in verschiedener Konz. enthielten (also Konzentrationsketten), sowie Säure-Alkalielemente mit oder ohne Zusatz von Pyrogallol oder anderen Reduktionsmitteln auf der einen, H_2O_2 auf der anderen Seite. Vf. ver-

[1]) Compt. rend. **134**, 865—873. — [2]) Daselbst, S. 873—876. — [3]) Daselbst, S. 933—950, 1080.

suchte, solche Elemente in Hintereinanderschaltung zur Arbeitsleistung zu zwingen, es gelang ihm aber mit 6 Volt-Serien keine W.-Zers. Die Messung der EMK der durch das Wasservoltameter kurz geschlossenen Serie würde ohne weiteres die Ursache ergeben haben. *H. D.*

Berthelot. Untersuchungen über galvanische Elemente, deren elektromotorische Kraft auf eine Salzreaktion und auf Oxydations-Reduktions-Reaktionen zurückzuführen ist. Schlüsse [1]). — Es werden weitere Ketten, mit oder ohne Reduktions- und Oxydationsmittel gemessen, Pt-Elektroden in Säure und dem Na-Salz derselben Säure, in NaOH und Na-Salz, in Säure und dem Salz einer anderen Säure usw. Auch hier gelang es nicht, durch Hintereinanderschaltung der Elemente sie zur Arbeitsleistung zu bringen, was Vf. durch großen inneren Widerstand, durch geringe Reaktionsgeschwindigkeit und durch sekundäre Vorgänge zu erklären sucht. *H. D.*

Berthelot. Neue Versuche über galvanische Elemente, deren Wirksamkeit auf die Reaktion zwischen zwei Flüssigkeiten zurückzuführen ist [2]). — Weitere Messungen von Flüssigkeitsketten, die nichts neues oder bemerkenswertes lieferten. *H. D.*

Berthelot. Beziehung zwischen Stromstärke und sichtbarer elektrolytischer Wirkung [3]). — Eine Kette

$$Pt \mid NaOH + \text{Pyrogallol}\text{---}\text{Tondiaphragma}\text{---}NaCl + H_2O_2 \mid Pt$$

gab eine EMK von 0,83 Volt. *H. D.*

Berthelot. Sichtbare elektrolytische Wirkungen, durch Säure-Alkalielemente verursacht [4]). — Dieselben Versuche mit Säure-Alkaliketten. *H. D.*

Berthelot. Neue Versuche über die Grenze der Stromstärke eines Elementes, die der Merkbarkeit einer in einem Voltameter sichtbaren elektrolytischen Wirkung entspricht [5]). — Vf. macht Versuche über den Einfluß des äußeren Druckes auf die W.-Zers. Als EMK benutzt er die in den vorigen Arbeiten gemessenen Elemente. Vf. meint, daß die elektrische Energie an sich keine elektrolytische Wirkungen hervorbringen kann, sondern nur, wenn sie durch Rkk. unterstützt wird, die eine bestimmte minimale EMK aufrecht erhalten (d. h. wenn die Elemente sich nicht polarisieren). Für den qualitativen Nachweis der elektrolytischen Wirksamkeit eines Elementes sei die Beobachtung der H_2-Entw. derjenigen der Silberabscheidung vorzuziehen. Vf. glaubt, daß die physiologischen Vorgänge im tierischen Körper auf der elektromotorischen Wirksamkeit von Flüssigkeitsketten beruhen. *H. D.*

Berthelot. Untersuchungen über Elemente, deren elektromotorische Kraft auf der gegenseitigen Einwirkung zweier Salzlösungen beruht [6]). — Vf. stellt seine Versuche und die von ihm daraus gezogenen Schlüsse über die Theorie der galvanischen Stromerzeugung zusammen. Der Inhalt der sehr umfangreichen Veröffentlichung ist nach den Einzelveröffentlichungen in den Compt. rend. referiert (vgl. die vorigen Referate). *H. D.*

---

[1]) Compt. rend. **134**, 1009—1030. — [2]) Daselbst, S. 1461—1478. — [3]) Daselbst **135**, 5—8. — [4]) Daselbst, S. 129—133. — [5]) Daselbst, S. 485—492. — [6]) Ann. chim. phys. [7] **27**, 145—157, 158—191, 192—207, 208—218, 219—259, 260—271, 289—327, 328—348.

G. Preuner. Über die Dissoziationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette [1]). — Vf. liefert ein neues Beispiel dafür, daß man die durch EMK-Messungen gewonnenen Werte für die freie Energie von Rkk. ohne Bedenken gleichsetzen kann den Werten, die man durch isotherme Dest. erhalten hat, und ermittelt ferner die Konstanten der Rkk. $2CO + O_2 = 2CO_2$ und $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. Addiert geben diese Rkk. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, so daß die Gleichgewichtskonstanten der Rkk. in der Beziehung $K_1 . K_2^2 = K_3$ stehen. Aus den Messungen von Le Chatelier [2]) läßt sich für 1000° $K_1 = 1,3 . 10^{-12}$ berechnen. K_2 ergibt sich aus den Messungen von Boudouard [3]) für 1100° zu 1,36. Mit Hilfe der Wärmetönung bei der Wassergasbildung = 10000 cal. läßt sich dieser Wert mittels der van 't Hoffschen Formel auf 1000° umrechnen: $K_2 = 1,8$. Aus den Boudouardschen Messungen bei 850° ergibt sich $K_2 = 3,5$ bei 1000°, doch ist dieser Wert nicht ganz sicher, deshalb wurde er nur benutzt, um die Zahl 1,8 nach oben auf $K_2 = 2$ abzurunden. Hieraus ergibt sich nun, daß die Rk. der Wasserbildung die Konstante $K_3 = K_1 . K_2^2 = 5,2 . 10^{-12}$ hat. Um K_3 auf Zimmertemperatur umzurechnen, bedarf man der Wärmetönung der Rk. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ für 1000°. Für 100° ist dieselbe 2 . 58000 cal. Aus den Wärmekapazitäten ergibt sich die Wärmetönung der Verbrennung von 2 Mol. Wasserstoff zu 2 . 59180 cal. bei 1000°. Von beiden Werten ist noch 1,99 T abzuziehen (1,99 die Gaskonstante), weil bei der Rk. das Vol. um dasjenige von 1 Mol. Gas abnimmt, und daher der Atmosphärendruck die Arbeit 1,99 T leistet, so daß man hat: $Q_{100} = 2 . 57630$ und $Q_{1000} = 2 . 57910$. Q ändert sich also wenig mit der Temperatur. Benutzt man den Mittelwert 2 . 57800, so ergibt sich $K_3 = 5,7 . 10^{-78}$ für 20°. Die Dissoziationskonstante des Wasserdampfes ist das Reziproke davon, und die Arbeit, die man bei der Wasserbildung bei 20° bekommt, d. h. die freie Bildungsenergie des Wassers, ist $RT\ln(1,76 . 10^{77})$, wenn die Rk. isochor, d. h. bei konstant bleibendem Vol. verliefe; da sie es nicht tut, sondern 1 Mol. verschwindet, bekommt man $RT\ln(1,76 . 10^{77}) - RT$. Dies ist die Arbeit, die man bekommt, wenn H_2 und O_2 von der Konz. 1 zu Wasserdampf von der Konz. 1 vereinigt werden. Um nun die EMK der *Knallgaskette* zu berechnen, nimmt man die Umwandlung von 2 Mol. H_2 und 1 Mol. O_2 von Atmosphärendruck zu 2 Mol. W. auf zwei Wegen vor. Man läßt sie sich in einem Gaselement vereinigen. Pro Mol. liefert die Rk. 96540 E Voltcoulomb (wo E die Spannung ist) oder 23110 E g-Cal. Der Rk. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ entsprechen 4 Mol., also ist die Arbeit 4 . 23110 E g-Cal. Ein Kreisprozeß in 4 Etappen gibt die Arbeit

$$-3RT\ln 24,26 + RT\ln(1,76 . 10^{77}) - RT + RT\ln\frac{24,06}{2,28 . 10^{-6}} - 2RT,$$

diese muß = 4 . 23110 cal. sein, woraus sich $E = 1,15$ Volt berechnet. (Zu genau derselben Gleichung gelangt man übrigens, wenn man die Betrachtungen von Helmholtz über den Einfluß des Druckes auf die

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 50—58. — [2]) Nernst, Theor. Chem. 1900, 416, 639. — [3]) Recherches sur les équilibres chimiques; thèses présentées à la faculté des Sciences, Paris (Jan. 1901).

EMK der Polarisation benutzt.) Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert 1,12 ist so gut, wie man in Antracht der unsicheren Kenntnis von K_1 und K_2 nur erwarten kann. Jedenfalls beweist sie, daß die für K_1 und K_2 gefundenen Werte ihren richtigen Werten sehr nahe kommen müssen. *H. D.*

Vincent Czepinski. Einige Messungen an Gasketten[1]. — Die EMK der Wasserstoff-Sauerstoffkette steigt nach langem Gaseinleiten auf einen zeitlichen Endwert von 1,12 Volt, einen Wert, den auch Bose[2] und Wilsmore[3] gefunden haben. Vf. glaubt aber nicht, daß Entstehung von Verunreinigungen (H_2O_2, $H_2S_2O_8$ usw.) der Grund für diesen höheren Wert der EMK gegenüber den früheren Messungen 1,08 sei, wie Bose angenommen hat, sondern hält eine Neubestimmung des Temperaturkoëffizienten für wünschenswert. — Ferner wurden Gasketten der Form $\underset{p_1}{H_2} \mid H_2SO_4 \mid \underset{p_2}{H_2}$ gemessen, wo der H_2 an den Elektroden unter verschiedenem Druck stand. Der geringere H_2-Druck wurde durch Mischen des H_2 mit Methan erreicht. Vf. findet die EMK an Ketten, in denen an der einen Seite Atmosphärendruck, an der anderen ein kleiner H_2-Druck herrschte, bei kleiner Druckverschiedenheit übereinstimmend mit der Nernstschen Formel. Ist der Druck an der zweiten Elektrode sehr klein, unter 0,03 atm., so findet man eine zu hohe EMK der Ketten, der Grund ist Anwesenheit von O_2, der ja um so weniger zur Geltung kommt, je konz. der Wasserstoff ist. *H. D.*

Emil Bose. Einige Messungen an Gasketten. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski[4]. — Vf. verwahrt sich dagegen (vgl. voriges Referat), daß er seinen Wert 1,1392 $\pm$ 0,015 Volt für die Wasserstoff-Sauerstoffkette als den richtigeren gegenüber dem Wert 1,12 hingestellt habe. Er habe nur behauptet, daß der richtige Wert zwischen 1,154 und 1,124 liegen dürfte. Wahrscheinlich liegt er dem unteren Grenzwert näher. Auch habe er nicht von einer Irreversibilität der Gaskette gesprochen. Verunreinigungen spielen übrigens nur eine Rolle, solange sich das Gleichgewicht nicht eingestellt hat, also nicht mehr nach Erreichung des Endwertes. *H. D.*

Richard Lorenz. Über Gasketten[5]. — Vf. nimmt Stellung zu der Diskussion von Czepinski und Bose (vorige Referate). Ferner bespricht er ein allgemeines Einteilungsprinzip der Gasketten. Er teilt sie in 4 Typen ein. 1. Ein elektromotorisch wirksames Gas geht in den Ionenzustand über: $H_2 \longrightarrow 2H^{\cdot}$. 2. Das Gas ist verd. („physikalische Verdünnungspotentiale"): $H_2 + CH_4 \longrightarrow 2H^{\cdot}$. 3. Das Gas ist gemischt mit einem elektromotorisch unwirksamen, aber chemisch wirksamen Gas („chemische Verdünnungspotentiale"), z. B.: $CO + O_2 \longrightarrow 2O''$. 4. „Mischpotentiale": beide Gase sind elektromotorisch wirksam, z. B. $H_2 + O_2$ (Knallgas) $\longrightarrow 2H^{\cdot} + 2O''$. Die beiden letzten Typen dürften nach Ansicht des Referenten nie eine reale Bedeutung gewinnen, weil sie keine definierte elektromotorische Wirkung haben können. *H. D.*

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 30, 1—17. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 34, 701; 38, 1; JB. f. 1900, S. 100; f. 1901, S. 99. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 35, 290; JB. f. 1900, S. 102. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. 30, 406—408. — [5] Daselbst 31, 275—278.

Erich Müller. Die elektromotorische Kraft der Chlor-Knallgaskette[1]). — Die in der Literatur bekannt gewordenen Messungen über die EMK der Chlor-Knallgaskette differieren sehr. Vf. maß deshalb die EMK der Kette H_2 | HCl | Cl_2 bei 25° und fand:

HCl . . . . =	$^1/_1$	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$ n
EMK . . . . =	1,3660	1,4849	1,5460	1,5868 Volt.

Rechnet man unter der Voraussetzung, daß in n HCl die Ionenkonz. 0,78 ist, den Wert der Knallgasketten für normale Konzz. von Cl′ und H˙ aus, so bekommt man für das Entladungspotential des Chlors (H = 0) 1,3532. Berechnet man nun unter Zugrundelegung dieses Wertes die EMK der Ketten mit den anderen Konzz. nach der Nernstschen Formel, so bekommt man Werte, die von den gefundenen sehr abweichen. Das liegt an der Hydrolyse des Chlors nach der Gleichung $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO$. Nach dem von Jakowkin bestimmten Gleichgew. dieser Rk. läßt sich nun die Konz. der Ionen berechnen. Vf. führt das aus, findet aber, daß sich die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten EMKK unter Berücksichtigung dieser Korrektion bei der Rechnung zwar bessert, aber nicht glänzend wird. Ursachen können sein: die Unrichtigkeit des Dissoziationsgrades 0,78, Lichteinfluß und Bildung von Cl_3'-Ionen. Das Chlor wurde auf drei verschiedene Weisen hergestellt, doch gaben alle drei Chlorsorten dieselben Werte. *H. D.*

A. Brand. Über die elektromotorische Kraft des Ozons[2]). — Ozon zerfällt nach Berthelot unter Entw. von 29600 cal.; Vf. sucht zu ermitteln, inwieweit sich diese Zerfallswärme in elektrische Arbeit umsetzen läßt. Er bestimmte die EMK von Ketten, die aus einer Normalquecksilberelektrode und einer Gaselektrode (platiniertes Platin in $^1/_1$ n-H_2SO_4) bestand; die Gaselektrode wurde abwechselnd mit verd. O_2 und O_3 gespeist. Der Vorgang besteht in einer einfachen Umwandlung des O_3 in O_2. O_2 gab bei 0° und 17° 0,358 Volt. Bei O_3 steigt die EMK bis zu einem Grenzwert; die Grenzwerte sind abhängig von der Konz. des Ozons, bei 0,69 %igem O_3 z. B. 0,836 Volt, bei 5,5 %igem 0,916 bei 17°. Bei 0° sind die entsprechenden Zahlen 0,883 Volt und 0,950 Volt. Erneute Messung mit O_2 gab einen niedrigeren Wert als vorher, d. h. die Elektrode hatte sich geändert. Weitere Messungen ergaben, daß die EMK des O_3 bei 0° um etwa 0,03 Volt höher ist als bei 17°. Die Beschaffenheit der Platinierung ist von großem Einfluß. Blankes Pt gibt für O_2 die EMK 0,193, für O_3 0,978, glatte Elektroden gaben also einen niedrigeren Wert für O_2, einen höheren für O_3 gegenüber dem platinierten Pt. Im Elektrolyten waren Oxydationsprodukte vorhanden, aber so wenig, daß eine qualitative Bestimmung unmöglich war. Das Gesamtmittel aller Versuche ist: $EMK_{O_3} - EMK_{O_2} = 0,446$ bei 17° und = 0,498 bei 0°. Vf. berechnet aus seinen Zahlen die freie Bildungsenergie des Ozonzerfalls zu 231100 cal. Nun sind aber die Absolutwerte der Zahlen des Vfs. nicht recht einwandsfrei, denn erstens sind die erhaltenen Sauerstoffwerte anders, als sie sonst gefunden sind, und ferner hat er als Ozonelektroden platiniertes Platin benutzt, an dem

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 158—168. — [2]) Ann. Phys. [4] 8, 468—474.

das Ozon zerfällt, hat also wahrscheinlich zu kleine Werte bekommen. Seine Werte sind, auf die Elektrode $H_2 \longrightarrow H^{\cdot}$ umgerechnet, 1,54 bei 17° und 1,57 Volt bei 0°. Danach wäre der Temperaturkoëffizient 0,0018. Die Werte für Reaktionswärme, EMK und $\frac{dE}{dT}$ stimmen so aber nicht mit der Formel $A = q - T\frac{dA}{dT}$. *H. D.*

E. Baur. Die Stickstoffwasserstoffkette [1]). — Bereits nach anderer Quelle im wesentlichen besprochen [2]). *H. D.*

Carl Fredenhagen. Zur Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten [3]). — Vf. beschäftigt sich eingehend mit denjenigen Fällen von Oxydationsrkk., wo ein Ion durch Aufnahme einer positiven Ladung in ein höherwertiges übergeht, z. B. $Fe^{\cdot\cdot} + \oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Jedes Ion hat einen Umwandlungsdruck, d. h. eine Tendenz, sich in ein Ion mit anderer Ladung umzuwandeln. Dieser Umwandlungsdruck ist analog der elektrolytischen Lösungstension der Nernstschen Formel. Er ist proportional dem Logarithmus der Konz. der betr. Ionen. Für die Rk.

$$M^{(n^{\cdot})} + (m - n)\oplus = M^{(m^{\cdot})} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

gilt die Potentialformel

$$\pi = \frac{RT}{m-n}\, ln P + \frac{RT}{m-n}\, ln \frac{a_{M^{(n^{\cdot})}}}{a_{M^{(m^{\cdot})}}} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

worin a die aktiven Massen oder osmotischen Drucke der beiden Ionen sind. Sind dieselben gleich, so wird aus der Gleichung

$$\pi = \frac{RT}{m-n}\, ln P = A,$$

und das ist die Konstante A der Gleichung von Peters [4]). Le Blanc [5]) faßt den Vorgang an Oxydations- und Reduktionselektroden so auf, daß ein direkter Ladungsaustausch zwischen Ionen und Elektrode stattfindet, Nernst [6]) dagegen nimmt an, daß die Elektrizität von Lsg. zur Elektrode nur durch materielle Ionen übergeführt werden kann; er führt deshalb die Potentiale auf O_2- bzw. H_2-Beladungen der Elektrode zurück. Die Vorgänge sind dann

$$2M^{(m^{\cdot})} + (m-n)H_2 \rightleftarrows 2M^{(n^{\cdot})} + 2(m-n)H^{\cdot} \quad \ldots \quad (3)$$

$$2M^{(n^{\cdot})} + \frac{m-n}{2}O_2 \rightleftarrows 2M^{(m^{\cdot})} + (m-n)O'' \quad \ldots \quad (4)$$

und Gleichgewicht tritt ein, wenn folgende Gleichungen erfüllt sind:

$$\frac{RT}{m-n}\, ln P \frac{C_{M^{(n^{\cdot})}}}{C_{M^{(m^{\cdot})}}} = RT\, ln \frac{P_{H_2}}{p_{H^{\cdot}}} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

$$\frac{RT}{m-n}\, ln \frac{1}{P}\frac{C_{M^{(m^{\cdot})}}}{C_{M^{(n^{\cdot})}}} = \frac{RT}{2}\, ln \frac{P_{O_2}}{p_{O''}} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

Hierin sind die Konzz. C der Ionen $M^{(m^{\cdot})}$ und $M^{(n^{\cdot})}$ statt der osmotischen Drucke eingeführt, P_{H_2} und P_{O_2} sind die Lösungstensionen,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 305—325. — [2]) Ber. **34**, 2385; JB. f. 1901, S. 250. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 396—458. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **4**, 537; Zeitschr. physik. Chem. **24**, 193; JB. f. 1898, S. 170. — [5]) Lehrb. d. Elektrochem., 2. Aufl., S. 208. — [6]) Theor. Chem. 1900, S. 673.

$p_{H^\cdot}$ und $p_{O''}$ die osmotischen Drucke von $H^\cdot$ und O''. Beim Gleichgewicht ist das Potential des Oxydationsmittels gleich dem der Gasbeladung der Elektroden. Ob das Potential von Gasbeladungen herrührt, läßt sich entscheiden in Systemen, in denen das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. — Vf. bestimmte die Potentiale von Ferri-Ferro-Lsgg. gegen eine Normalelektrode und fand dieselben Werte wie Peters, für A den Wert 0,427 Volt. Mit O_2 gesättigte Pt-Elektroden nehmen bald das Potential der Eisenlsg. an, der O_2 reagiert also mit dieser; dadurch ändert sich aber die Eisenlsg., und man muß, um richtige Werte zu bekommen, die Pt-Elektrode vorher mit ihr ins Gleichgewicht bringen, am einfachsten, indem man sie in eine gleichkonz. Lsg. eintaucht. Sie belädt sich dann mit O von demselben Druck, wie der O-Entwickelungsdruck der Lsg. Bespült man dagegen die Elektrode mit Sauerstoff von 760 mm Druck, so ändert sich die Lsg., bis sie mit diesem im Gleichgewicht ist; das ist in einer an KOH 0,25 n-Lsg. von Ferri-Ferrocyankali der Fall, wenn $C_{Fe^{\cdots}} : C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 9:91$ ist. Erhöht man die Konz. der $H^\cdot$-Ionen durch Säurezusatz, so erhöht sich gemäß der Gleichung 3 auch die H_2-Beladung der Elektrode und dadurch der Lösungsdruck des H_2, und zwar letzterer schon bei geringem Umsatz um viele Zehnerpotenzen; Gleichgewicht ist da, wenn Gleichung 5 erfüllt ist. Es ändert sich in meßbarer Weise also nichts anderes, als daß der Lösungsdruck des H in demselben Verhältnis sich ändert, wie sich die $H^\cdot$-Konz. geändert hat, und zwar ihr proportional. Demnach muß eine Ferri-Ferrocyankaliumlsg. ihr Potential mit der $H^\cdot$-Konz. nicht ändern, was die Versuche bestätigten. Daß es sich tatsächlich um Gasbeladungen handelt, läßt sich durch Versuche beweisen (Nernst und Lessing, S. 191). — Vf. stellt Betrachtungen über den Lösungs- oder Umwandlungsdruck und die Existenzbedingungen für die Ionen an. In jeder Lsg. befindet sich H_2 und O_2, weil ja die Wasserbildung auch nur bis zu einem gewissen Gleichgewichte verläuft, und zwar ist nach dem Massenwirkungsgesetze $\mathfrak{P}_{O_2} \cdot \mathfrak{P}_{H_2}^2 = Konst.$ ($\mathfrak{P}$ sind die Partialdrucke). Da die Partialdrucke von z. B. O_2 in einer Lsg. dem O_2-Entwickelungsdruck des Gelösten entsprechen müssen, so müssen stark oxydierende Substanzen aus dem W. O_2 entwickeln, stark reduzierende aus dem gleichen Grunde H_2 (d. h. O_2 absorbieren, was nach der letzten Formel dasselbe ist). Die Energie, die dazu nötig ist, hängt ab von $\mathfrak{P}_{H_2}$, der Lösungstension P_{H_2} des H und der $H^\cdot$-Ionenkonz., die reduzierende Energie von der Konstante A des Gelösten und der Konz. der beiden Ionenarten. Ein sehr stark oxydierendes Mittel entwickelt also O_2, ein reduzierendes H_2 aus dem W., bis ihre Konz. so abgenommen hat, daß O_2 resp. H_2 vom Atmosphärendruck im Gleichgewicht mit dem Stoff sind. Diese Konz. kann aber in einem Gebiete liegen, wo der Stoff nicht mehr nachweisbar ist. Der Stoff ist dann praktisch unbeständig in wäss. Lsg. Man kann folgende Sätze über die Beständigkeit der Ionen in W. aufstellen. Die höhere Oxydationsstufe eines Stoffes ist in einer Lsg. mit normalem Säuretiter nur in geringerer als normaler Konz. beständig, sobald das elektrolytische Potential (EP) des Stoffes kleiner ist als — 1,08 (das EP $H_2 \longrightarrow H^\cdot$ als Nullp. betrachtet). Die niedere Oxydationsstufe eines Ions ist in Lsgg. mit normalem Säuretiter und bei normaler Konz. der höherwertigen Ionen nicht in normaler Konz.

beständig, wenn ihr EP größer ist als $\pm$ 0,0. Man kann die Konzz., bis zu welchen ein Ion in wäss. Lsg. beständig ist, nach der osmotischen Theorie berechnen. Bei hinreichend großem oder kleinem EP liegen die Gleichgewichtskonzz. außerhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit, d. h. die betreffenden Ionen sind in der gegebenen Lsg. praktisch nicht existenzfähig. Da die Grenzen durch Änderung der $H^{\cdot}$-Konzz. um 0,8 Volt geändert werden können, so gibt es viele Ionen, die in saurer Lsg. in gewisser Konz. existieren können, nicht aber in alkalischer und umgekehrt. Es ist wahrscheinlich, daß viele Ionenarten in nicht wäss. Lsgg. existieren, von deren Existenz wir keine Ahnung haben. Im Anschluß an diese Betrachtungen zeigt Vf., daß Peters' Messungen mit der Theorie im Einklang sind, daß alle die Ionen elektromotorisch unwirksam sind, die in der gegebenen Lsg. weder durch H_2 von Atmosphärendruck in meßbarer Menge reduziert, noch auch von O_2 oxydiert werden. Solche Ionen sind z. B. Kobalti- und Chromoionen, die nach den Gleichungen $Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + {}^1/_2 H_2$ und $2 Co^{\cdot\cdot\cdot} + O'' = 2 Co^{\cdot\cdot} + {}^1/_2 O_2$ O_2 bzw. H_2 entwickeln. Diese Substanzen geben also den in ihnen stehenden Platinelektroden das Potential des H_2 bzw. O_2 von Atmosphärendruck, unabhängig von ihrer Konz., so daß die Peterssche Gleichung nicht gelten kann. Ähnlich wie Kobaltlsgg. verhalten sich Manganlsgg., die Peters gemessen hat und bei denen er die Gültigkeit seiner Formel nicht konstatieren konnte. Im Anschluß hieran teilt Vf. Potentialmessungen in *Cupri-Cuprolsgg.* und in *Stanno-Stannilsgg.* mit. — Die Bildung von Übersäuren kann man sich nach den Gleichungen

$$S'' + \oplus = S'; \; \pi = A + RT ln \frac{p_{S''}}{p_{S'}}$$

oder, wenn dieselben die Doppelform S_2'' besitzen,

$$2 S'' + 2 \oplus = S_2''; \; \pi = A + \frac{RT}{2} ln \frac{(p_{S''})^2}{p_{S_2''}}$$

denken. Mischungen von S'- und S''-Ionen haben das Potential π der hinter den Reaktionsgleichungen stehenden Petersschen Formel, in der A wieder die Konstanten, p_S die osmotischen Drucke sind. Die erste Gleichung ließ sich an *Manganat-Permanganatlsgg.* bestätigen. In n KOH-Lsg. ergab sich A zu 1,367 im Mittel. In saurer Lsg. versagt die Messung, weil sich MnO_2 aus derselben abscheidet. Auf das Potential von Persulfatlsgg. hat das Sulfation keinen Einfluß, weil das Persulfation in wäss. Lsg. unbeständig ist. Das Potential einer *Sulfat-Persulfatlsg.* ist deshalb größer als das einer O_2-Elektrode. Messungen gaben aber keinen konstanten Wert, der größte beobachtete Wert ist — 1,5 Volt, also bedeutend höher als das O-Potential. In alkalischer Lsg. lag das höchste gemessene Potential bei — 0,810 Volt gegen die Elektrode H_2 | ${}^1/_{10}$ n $H^{\cdot}$. Es ist also das Potential nicht unabhängig von der $H^{\cdot}$-Konz., während die Theorie Unabhängigkeit fordert. Vielleicht besitzt die Überschwefelsäure in alkalischer Lsg. einen anderen Molekularzustand als in saurer. — Vf. bestätigte den Befund von Haber, daß das Potential des Wasserstoffsuperoxyds sich mehr dem Sauerstoffpotential nähert und ihm schließlich gleich wird, wenn man seine Konz. verringert, jedoch negativ wird, wenn man sie erhöht, doch nicht über

— 0,8, für H = 0, sinkt. Haber schloß daraus, daß H_2O_2 als Reduktionsmittel wirkt. Vf. glaubt dagegen, daß sich kein definiertes Gleichgewicht einstellt. Man kann durch Potentialmessungen zeigen, daß Ferro stets von H_2O_2 oxydiert wird; treibt man das H_2O_2 durch Erhitzen aus, so findet man ein Potential von — 0,907, was einer reinen, ferrofreien Ferrilsg. entspricht, und es läßt sich auch kein Ferro nachweisen. Fügt man wieder H_2O_2 hinzu, so sinkt das Potential sofort wieder. Vf. faßt deshalb H_2O_2 als Übersäure des W. auf, deren Potential zwischen dem der Überschwefelsäure (die sich zu H_2O_2 spontan zers.) und dem der Überborsäure (Borsäure wird durch H_2O_2 zu Perborsäure umgewandelt) liegt. Durch die Annahme der Konst. $2H^{\cdot} + (O{-}O)''$ erklärt sich auch die Tatsache, daß das H_2O_2 bald reduzierend, bald oxydierend wirkt. Ersteres tut es, wenn sein Ion in neutralen Sauerstoff übergeht: $(O{-}O)'' + 2FeC_6N_6''' = 2FeC_6N_6'''' + O_2$; oxydierend wirkt es, wenn es in O''-Ion übergeht: $(O{-}O)'' + 2Fe^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2O''$. Die Rk. auf Eisencyanid ist umgekehrt, wenn sie in saurer Lsg. stattfindet: $(O{-}O)'' + 2FeC_6N_6'''' = 2FeC_6N_6''' + 2O''$, und das kommt daher, weil durch die stark verschiedene O''-Konz. in der Lsg. das Ferri-Ferropotential sehr verschieden ist. Da H_2O_2 sich an der Platinelektrode sehr schnell zers., muß die Elektrode mindestens das Potential der O_2-Elektrode bei Atmosphärendruck haben. Dies Potential hängt aber auch von der Konz. der O''-Ionen ab, und wenn die gebildeten Sauerstoffionen in der unmittelbar benachbarten Lsg. nicht schnell genug verschwinden, wenn z. B. die Rk. $H^{\cdot} + O'' = OH'$ nicht schnell genug geht, so wird dort die Konz. der O''-Ionen zu groß, das Potential aber zu klein. *H. D.*

J. Slaboszewicz. Über die Oxydation von Alkohol und Aldehyd [1]). — 2 Moll. Aldehyd können besonders in alkalischer, aber auch in neutraler Lsg. in der Weise aufeinander wirken, daß das eine Mol. das andere zur Säure oxydiert, indem es dabei selbst zu A. red. wird. Hieraus kann man ableiten, daß die freie Energie der Oxydation von Aldehyd F_2 größer ist als die freie Energie F_1 der Oxydation von A. zu Aldehyd. Nach Baur [2]) ist bei einer Elektrode aus blankem Pt das Potential des Aldehyds gleich + 0,23 Volt absolut. Vf. findet für A. mit blankem Pt — 0,37 Volt, mit platiniertem + 0,07 Volt. In saurer Lsg. liegt das Potential des Aldehyds um 0,2 Volt höher als das des A. Hieraus ergibt sich, daß Aldehyd mit O von geringerem Druck oxydiert werden kann als A., was einem Befund von Dony-Henault [3]) widerspricht. — Es wird zuletzt das Ergebnis von Versuchen mitgeteilt, welche über die Oxydation von A. mit Ferricyankalium in saurer und alkalischer Lsg. gemacht wurden. *Ba.*

A. Panchaud de Bottens. Über die Polarisation der Wasserstoffelektrode durch Körper der aromatischen Reihe [4]). — Um die oxydierende Kraft organischer Körper gegenüber Wasserstoff von Atmosphärendruck kennen zu lernen, hat Vf. die Potentialerniedrigung gemessen, die eine H_2-Elektrode durch Zusatz der betreffenden Substanz

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 343—352. — [2]) Ber. **34**, 3733; JB. f. 1901, S. 802. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **6**, 538; JB. f. 1900, S. 526. — [4]) Diss. Zürich; Zeitschr. Elektrochem. **8**, 305—315, 332—346.

zu dem Elektrolyten erleidet. Das Potential gegenüber einer Normalelektrode sinkt gleich nach dem Zusatz bis zu einem Minimum, um dann in dem Maße, wie die oxydierende Substanz verbraucht wird, wieder zuzunehmen. Der Unterschied zwischen der EMK beim Minimum und der EMK einer reinen H_2-Elektrode, der „Depolarisationswert", ist für eine große Anzahl von Substanzen aus den 6 Klassen: Nitrokörper, Nitrosokörper, Azokörper, Nitrosamine, Diazoniumkörper und Isodiazohydroxyde wiedergegeben. Die sehr ausführlich geschilderten Einzelheiten der Versuche, sowie die Betrachtungen, die Vf. betreffs organischer Fragen anstellt, lassen sich nicht gut im Auszuge wiedergeben. Das sehr große Tabellenmaterial kondensiert Vf. in folgender Tabelle, die die Depolarisationswerte in n H_2SO_4- und n KOH-Lsg. bei 35° enthält.

	1/1 n-H_2SO_4	1/1 n-KOH
Salpetersäure	0,40	—
Nitrobenzol	0,29	0,40
o-Nitrophenol	0,34	0,32
m-Nitrophenol	0,335	0,34
p-Nitrophenol	0,29	0,29
o-Nitranilin	0,31	0,41
m-Nitranilin	0,29	0,397
p-Nitranilin	0,27	0,37
o-Nitrotoluol	0,32	0,36
m-Nitrotoluol	0,23	0,37
p-Nitrotoluol	0,26	0,336
o-Nitranisol	0,33	—
p-Nitrophenetol	0,22	—
o-Nitrobenzaldehyd	0,33	0,55
m-Nitrobenzaldehyd	0,31	0,42
p-Nitrobenzaldehyd	0,32	0,50
o-Nitrobenzoësäure	0,30	0,35
m-Nitrobenzoësäure	0,31	0,33
p-Nitrobenzoësäure	0,30	0,39
p-Nitrophenylhydrazin	0,23	—
Di- und Trinitrokörper:		
1, 2, 4-Dinitrophenol	0,41	0,52
1, 3-Dinitrobenzol	0,39	—
1, 2, 4-Dinitrotoluol	0,32	—
1, 3, 5-Trinitro-4-phenol	0,42	0,36

	1/1 n-H_2SO_4	1/1 n-KOH
Nitrosokörper:		
Salpetrige Säure	0,89	—
Nitrosobenzol	0,64	0,39
p-Nitrosophenol	0,58	0,49
[Phenylhydroxylamin	0,55	0,40]
p-Nitrosoanilin	0,58	0,42
p-Nitrosomonomethylanilin	0,53	—
p-Nitrosodimethylanilin (freie Base)	0,46	0,51
Chlorhydrat vorst. Base	0,54	—
p-Nitrosodiäthylanilin	0,50	—
p-Nitrosodiphenylamin	0,52	—
α-Nitroso-β-naphtol	0,51	0,456
α-Nitroso-α-naphtol	0,08 (?)	—
β-Nitroso-α-naphtol	0,41	0,52
p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin	0,47	—
Azokörper:		
Azobenzol	0,21	0,26
Amidoazobenzol	0,02	—
Oxyazobenzol	0,18	—
p-Azotoluol	0,01	—
Amidoazotoluol	0,05	—
Azoxybenzol	0,12	—
Nitrosamine:		
Methylphenylnitrosamin	0,16	0,17
p-Nitromethylphenylnitrosamin	0,24	0,26
Äthylphenylnitrosamin	0,08	0,13
Diphenylnitrosamin	0,05 (?)	0,02 (?)

Die Gesamtresultate stellt Vf. folgendermaßen zusammen: Analog konstituierten Körpern kommen analoge Depolarisationswerte zu und verschieden konstituierten Körpergruppen entsprechen verschiedene Gruppen von Depolarisationswerten. Die Depolarisationswerte sind für Nitrosokörper = 0,64 — 0,5, Mononitrokörper = 0,33 — 0,23, Nitrosamine und Isodiazohydrate = 0,16 — 0,09, Diazoniumkörper = 0,47

— 0,37; Isodiazokörper = normale Diazotate depolarisieren nicht. Gesetzmäßigkeiten haben sich bei Isomeren innerhalb einer Gruppe nicht durchweg ergeben. In saurer Lsg. hat sich von Isomeren von Nitrobisubstitutionsprodukten die Orthoverbindung als die H-Elektrode am stärksten depolarisierend herausgestellt. Die Methode der Bestimmung des Depolarisationswertes ergibt für die beiden untersuchten Isodiazohydrate ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen. *H. D.*

R. Luther. Über Normalelemente[1]. — Schaltet man zwei Elemente der Zus. $Zn \mid ZnSO_4\, 7\, H_2O—Hg_2SO_4 \mid Hg$ gegeneinander, fügt zu dem einen Glycerin und sendet Strom hindurch, so wird durch den Strom $ZnSO_4$, Hg, Zn und Hg_2SO_4 von einem zum anderen Element überführt, nicht aber das Kristallwasser. Die Arbeit, die zur Überführung von einem Mol. der festen Stoffe nötig ist, ist Null, abgesehen von $ZnSO_4$, das von seinem Kristallwasser getrennt wird. Die zu dieser Trennung nötige Arbeit ist aber gleich derjenigen, die nötig ist, auch das $7\, H_2O$ überzudestillieren, und diese läßt sich aus den Dampfdrucken berechnen. Umgekehrt kann man den Dampfdruck der glycerinhaltigen Lsg. aus der gemessenen EMK der beiden gegeneinander geschalteten Elemente berechnen. Bei Zusatz von 50 Proz. Glycerin zu dem einen Element ergab sich z. B. $E = 0{,}00744$ Volt bei 25°, woraus sich das Dampfdruckverhältnis zu 1 : 1,09 berechnet; Messung des Verhältnisses (durch Morse) ergab 1 : 1,10. Ähnlich liegt die Sache, wenn neben dem festen Zinksulfathydrat ein Doppelsalz zugegen ist. Zusatz von $NaNO_3$ zum Cadmiumelement, welcher ein Doppelsalz Natriumcadmiumsulfalt ergibt, änderte die EMK um 0,0060 Volt, woraus sich das Dampfdruckverhältnis der beiden Lsgg. zu 1,20 berechnet; Dampfdruckmessungen gaben ebenfalls den Wert 1,20. — Elemente, in denen keine kristallwasserhaltigen Salze vorhanden sind, müssen demnach eine EMK aufweisen, die von der Anwesenheit von Verunreinigungen unabhängig ist. Ein solches Element ist z. B.

$$\mathrm{Tl,\ TlCl,} \left\{ \begin{matrix} \text{beliebiges Chlorid, in beliebiger Konz.} \\ \text{und beliebigem Lösungsmittel} \end{matrix} \right\} \mathrm{HgCl,\ Hg,}$$

d. h. zwei gegeneinander geschaltete Elektroden zweiter Art. Nernst[2] hat bereits darauf hingewiesen, daß die EMK derartiger Elemente unabhängig vom Kation und der Konz. des Zwischenelektrolyten sein müsse. Andere derartige Elemente wurden vom Vf. und seinen Schülern untersucht; man fand, daß als feste Bodenkörper besonders die Haloide und Sulfate von Pb, Tl und Hg geeignet sind. Diese Unabhängigkeit der EMK von der Konz. und dem Kation folgt auch aus der Nernstschen Formel, wenn man die Löslichkeitsbeeinflussung der schwer l. Salze durch ll. mit gleichem Anion berücksichtigt. Bezeichnet man mit L_x das Löslichkeitsprod. des im Index stehenden Salzes und mit $Hg^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$ die Konz. der Ionen, mit P_{Tl} und P_{Hg} die Lösungstensionen, so ist die EMK des Elementes $RT\ln\frac{P_{Tl}\,Hg^{\cdot}}{P_{Hg}\,Tl^{\cdot}}$; da $Tl^{\cdot}.Cl' = L_{TlCl}$ und $Hg^{\cdot}.Cl' = L_{HgCl}$ ist, bekommt man durch Kombination dieser Gleichung mit

[1] Zeitschr. Elektrochem. 8, 493—496. — [2] Daselbst, S. 485—493; vgl. auch JB. f. 1901, S. 112f.

der analogen Gleichung für die Bromide $\frac{L_{HgCl}}{L_{HgBr}} : \frac{L_{TlCl}}{L_{TlBr}} = konst.$, oder verallgemeinert, $\frac{L_{HgCl} : L_{TlCl} : L_{AgCl} : L_{CuCl} \cdots}{L_{HgBr} : L_{TlBr} : L_{AgBr} : L_{CuBr}} = konst.$, d. h. die EMK ist unabhängig vom Lösungsmittel. Ferner ergibt sich, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der Lösungstensionen in den verschiedenen Lsgg. konstant ist, $L_{HgCl} : L_{TlCl} = konst.$, d. h. allgemein gesprochen, daß sowohl der Nenner wie der Zähler der linken Seite der obigen Gleichung jeder für sich unabhängig von dem Lösungsmittel ist, d. h. daß das Verhältnis der Löslichkeitsprodd. verschiedener schwer l. Salze unabhängig vom Lösungsmittel oder in allen Lösungsmitteln dasselbe ist. *H. D.*

W. Jaeger. Über Normalelemente[1]. — Vf. gibt eine eingehende referierende Übersicht über die verschiedenen Formen der Normalelemente, ihre EMK, die Reproduzierbarkeit und die Verwendbarkeit als EMK-Normale. Das Clarkelement läßt sich auf $^1/_{1000}$ seines Wertes genau reproduzieren, ebenso das Cadmiumnormalelement. Bei Ggw. von Kristallen der Metallsulfate sind die EMK-Formeln (internationale Volt):

Clark . . . . $E = 1{,}4328 - 0{,}00119\ (t - 15^0) - 0{,}000007\ (t - 15^0)^2$
Cd-Elem. . . $E = 1{,}0186 - 0{,}000038\ (t - 20^0) - 0{,}00000065\ (t - 20^0)^2$

Vf. bespricht andere vorgeschlagene Kombinationen, die sich aber alle nicht so gut bewährt haben wie diese beiden. Im übrigen können wir auf die in diesen und den vorjährigen Jahresberichten besprochenen Arbeiten der Reichsanstalt verweisen. *H. D.*

H. v. Steinwehr. Über den angeblichen Umwandlungspunkt des Cadmiumsulfathydrats, $CdSO_4\,{}^8/_3H_2O$[2]. — Cohen und Kohnstamm haben die Umwandlung des Hydrats mit $^8/_3H_2O$ bei 15° in ein anderes für die Unregelmäßigkeiten des *Cadmiumnormalelementes* verantwortlich gemacht; Messungen von Barnes schienen das zu bestätigen. Wahrscheinlich sind die Unregelmäßigkeiten jedoch durch eine Umwandlung des von beiden benutzten Amalgams von 14,3 Proz. Cd als Elektrode hervorgerufen worden. Vf. stellte Löslichkeitsversuche mit dem $CdSO_4$ an und fand

Temperatur	13,7	15,00	16,00	16,96	18,00	19,00	25,00
g wasserfreies Salz auf 100 g W. .	76,06	76,14	76,18	76,26	76,32	76,39	76,81

Die Löslichkeitstemperaturkurve ist also stetig; es findet bei 15° keine Umwandlung statt. *H. D.*

H. B. Holsboer. Die theoretische Lösungswärme von $CdSO_4\,{}^8/_3H_2O$[3]. — Nach Kohnstamm und Cohen[4]) hat die Löslichkeitskurve des $CdSO_4\,{}^8/_3H_2O$ bei 15° ein Minimum. Daraus ist zu schließen, daß bei derselben Temperatur die Lösungswärme ihr Vorzeichen ändert. Vf. bestimmt die Lösungswärmen nach der Methode von Roozeboom und bespricht die Vorteile derselben vor anderen. — Zunächst bestimmt er die spez. Wärmen *S* nach der Methode von Berthelot in ihrer

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 485—493; vgl. auch JB. f. 1901, S. 112 f. — [2]) Ann. Phys. [4] **9**, 1046—1052. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 691—710. — [4]) Ann. Phys. **65**, 344.

Abhängigkeit von der Konz. *m*, gezählt in Anzahl Moll. W. auf 1 Mol. $CdSO_4$:

m . . .	500	200	150	100	50	25	20	17	14,9	14,4
S . . .	0,972	0,940	0,925	0,893	0,813	0,696	0,656	0,638	0,615	0,610

Die Kurve nimmt einen regelmäßigen Verlauf ohne Knickpunkte. Die Regel von Berthelot gibt nur bei Konzz. unter 50 W. richtige Werte, bei höheren Konzz. zu kleine. Die spez. Wärme des festen Hydrats ist 0,2225 cal., die Lösungswärme desselben in 404 Moll. W. bei 15° = 2530 cal. Um die Lösungswärmen noch bei anderen Konzz. zu bekommen, wurden die Verdünnungswärmen gemessen. Aus den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß die für verschiedene Temperaturen gezeichneten Kurven „Lösungswärme/Konz.“ sich alle in einem Punkte schneiden, der der Konz. $CdSO_4 + 22,5\ H_2O$ entspricht. Aus allen diesen Daten ergibt sich nach der Konstruktionsmethode von Roozeboom und durch Berechnung nach van Deventer die theoretische Lösungswärme in der gesättigten Lösung zu:

Temperatur	5	10	15	20	25°
Theoretische Lösungswärme . .	+219	+165	+3	—620	—1221 cal.

Der Zeichenwechsel tritt also beim Minimum der Löslichkeitskurve auf. *H. D.*

H. T. Barnes und H. L. Cooke. Umwandlung des Zinksulfats [1]. — Wie Barnes [2] gefunden hat, weicht der durch EMK-Messungen gefundene Temperaturpunkt der Umwandlung von dem Heptahydrat des $ZnSO_4$ in das Hexahydrat (38,75°) von dem durch Löslichkeitsversuche gefundenen (39,95) erheblich ab. Sorgfältige EMK-Messungen ergaben zwar nicht die Ursache hierfür, zeigten aber, daß die Anwesenheit von Hg_2SO_4 im *Clarkelement* auf den Umwandlungspunkt von Einfluß ist. Gemessen wurde die EMK von H-förmigen Elementen mit Zinkamalgam als Elektroden und an der einen Elektrode Hexahydrat, an der anderen Heptahydrat. Die Temperatur-EMK-Kurven gelangen zum Nullpunkt der EMK, wenn kein Hg_2SO_4 zugegen ist, bei 38,62°, mit Hg_2SO_4 zwischen 37,9 und 38,3°. Bei diesen Temperaturen liegen also die Umwandlungspunkte. *H. D.*

C. Liebenow. Über die Verwendung der Fuchsschen Meßmethode in der Akkumulatorentechnik [3]. — Bei dem Vergleich von teilweise erschöpften Akkumulatorenplatten mit einer Hilfselektrode ist zu bedenken, daß die einzelnen Plattenteile verschieden sein können; dann bilden sich Ströme aus, die um die Platte herumgehen, und wenn die Vergleichselektrode in dem Gebiet dieser Ströme steht, so kann sie falsche Werte anzeigen. Um diese vagabondierenden Ströme ganz zum Verschwinden zu bringen, müßte man den Akkumulator so weit entladen, daß alle Plattenteile gleich stark erschöpft sind, was in der Technik nicht tunlich ist. Man kann die Messung zur Diagnose der Plattenkapazität nur dann verwenden, wenn sie eindeutig die Entladung nur einer Plattenart anzeigt. — Vf. beschreibt zwei für solche Messungen ehr geeignete Elektroden. Die eine ist ein Cd-Blech, das in einen Hart-

[1]) J. physic. Chemistry 6, 172—177. — [2]) Daselbst 4, 1; JB. f. 1900, S. 463. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 616—623.

gummirahmen eingesetzt ist und auf den Rand der Akkumulatorplatten aufgesetzt wird zur Messung seiner Potentialdifferenz gegen die Akkumulatorplatten; die andere ist ein Gefäß aus Pukallmasse, das eine Cd-Amalgamelektrode enthält und mit einer Lsg. von $CdSO_4$ in Akkumulatorsäure gefüllt ist; letztere Elektrode wird zur Messung in die Säure des Akkumulators getaucht. *H. D.*

Carlo Fermenti. Bestimmung der Essigsäure in den Bleiakkumulatoren [1]). — Die Essigsäure ist stets als essigsaures Pb vorhanden und ist schädlich für den Akkumulator. Man schneidet aus den Platten 2 kg kleiner Stückchen und entnimmt ihnen auch Staub. Nach der Wägung übergießt man sie mit destilliertem W. und fügt 50 g K_2CO_3 zu. Durch mehrfaches Eindampfen und Wiederauffüllen wird die Rk. begünstigt; es entsteht $PbCO_3 + KCOOCH_3$. Die Lsg. wird abfiltriert, eingedampft und bei 150° getrocknet. Der Rückstand wird mit absolutem A. mehrere Male ausgezogen und eingedampft. Es ist ein qualitativer Nachweis nötig, daß kein CO_2 vorhanden ist. *H. D.*

M. D. Tommasi. Über einen neuen Akkumulator [2]). — Die Akkumulatorelektrode besteht aus einem Bleirahmen, in welchem mehrere Bleiblätter in zwei zueinander senkrechten Richtungen angebracht sind. Die Kapazität soll 38 Amp.-Stdn. für das kg Plattengew. betragen: besonderer Vorzug eine gute Verteilung der aktiven Masse und leichte Diffusion der Säure. *H. D.*

Dr. Zdzislaw Stanecki in Lemberg. Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. [D. R.-P. Nr. 134175] [3]). — Die aus einer *Bleioxyd*paste hergestellten Platten werden getrocknet, bis sich eine dicke, harte Kruste gebildet hat, sodann in wenig verd. H_2SO_4 (D. = 1,53) gehärtet, getrocknet und formiert. *Gthr.*

John Irving Courtenay in London. Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten durch elektrolytische Reduktion von Bleisuperoxydplatten. [D. R.-P. Nr. 130809] [4]). — Aus *PbO* und *Kohlenstaub* mittels einer Pastierungsflüssigkeit hergestellte Platten werden durch elektrolytische Oxydation vom C befreit. Die so erhaltenen PbO_2-Platten werden elektrolytisch in verd. H_2SO_4 zu Bleischwammplatten red. *Gthr.*

Josef Hofmann in Berlin. Verfahren zur Regenerierung der positiven, aus Bleisuperoxyd bestehenden Polelektrode von Sammlern. [D. R.-P. Nr. 128033] [5]). — Die Elektrode wird der Einw. einer Lsg. von unterchloriger Säure ausgesetzt, die aus einem Hypochlorit, z. B. *Calciumhypochlorit*, durch Säuren in Freiheit gesetzt wird. Nach Umwandlung des $PbSO_4$ in PbO_2 kann die Platte nach Abspülung mit W. wieder Verwendung finden. *Gthr.*

Dr. Franz Peters in Westend-Berlin. Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. [D. R.-P. Nr. 132450] [6]). — Pb-Platten werden als Anoden in ein elektrolytisches Bad gehängt, das höchstens 2 Proz. NH_3 enthält. *Gthr.*

Otto Zöpke in Berlin. Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 150—151. — [2]) Compt. rend. **135**, 1328—1329. — [3]) Patentbl. **23**, 1611. — [4]) Daselbst, S. 869. — [5]) Daselbst, S. 394. — [6]) Daselbst, S. 1210.

Elektroden. [D. R.-P. Nr. 131596][1]). — *Bleigitter* oder *Bleirahmen* werden mit einer in W. oder Glycerin angerührten Masse von *Bleioxyd, Mennige* oder *Bleisuperoxyd* ausgefüllt und auf einer porösen Unterlage mit konz. oder wenig verd. H_2SO_4 übergossen, schnell getrocknet, gehärtet und zu Gefäßen geformt. *Gthr.*

W. J. Jackson in Philadelphia. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen besteht. [D. R.-P. Nr. 130808][2]). — Die senkrechten Ränder der *Antimonbleiplatte* sind rohrförmig umgebogen. Der untere wagerechte Rand der Platte ist dagegen mit einer genuteten Hartgummileiste versehen, durch welche die Elektrode gegen den Gefäßboden isoliert wird. *Gthr.*

W. J. Jackson in Philadelphia. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonplatte mit aus dieser ausgestanzten und seitlich gebogenen Lappen besteht. [D. R.-P. Nr. 130916][3]). — Die vier Ränder der Platte sind rohrförmig umgebogen, um sie zu versteifen. Die wirksame Masse wird auf der Platte durch auf dieser ausgestanzte und seitwärts gebogene Lappen gehalten. *Gthr.*

Sächsische Akkumulatorenwerke, A.-G., in Dresden. Formierflüssigkeit für aus Blei bestehende Sammlerelektroden ohne Pastung. [D. R.-P. Nr. 127275][4]). — Die Elektroden werden in stark verd. H_2SO_4 formiert, welcher H_2S zugesetzt ist, wobei sich in kurzer Zeit eine starke Superoxydschicht bildet. *Gthr.*

Dr. Rudolf Gahl in Hagen i. W. Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. [D. R.-P. Nr. 132330][5]). — Die Elektrode wird aus einer Mischung von geschmolzenem *Chlorsilber* und *Chlorblei* hergestellt, in Alkalilauge der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt und zur Entfernung des Pb in neuer Lauge als Anode der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen. *Gthr.*

Titus Ritter von Michalowski in Krakau. Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern. [D. R.-P. Nr. 127662, Zusatz zum D. R.-P. Nr. 112351][6]). — Das nach dem Hauptpatent zu oxydierende Ni-Metall wird auf Ni-Drahtnetze aus Lsgg. niedergeschlagen, die neben Ni noch Zn, Fe und ähnliche elektrolytisch abscheidbare Metalle enthalten. Entfernt man diese Metalle chemisch oder elektrochemisch aus dem Niederschlage, so bleibt ein poröses, fest zusammenhängendes Ni-Gerüst zurück. *Gthr.*

Titus von Michalowski in Krakau. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. [D. R.-P. Nr. 128974][7]). — An Stelle der bisher verwendeten *Alkalilauge* wird eine Lsg. von *Kalium-* oder *Natriumaluminat* benutzt. Diese Lsg. ätzt nicht und gestattet die Verwendung von Schwammzink als wirksamer Masse für die negative Polelektrode, da ZnO in der Aluminatlsg. nicht l. ist. *Gthr.*

Wilhelm Erny in Halle a. S. Negative Polelektrode für galvanische Elemente aus Zink mit Zinkamalgamfüllung. [D. R.-P. Nr. 125787][8]). —

[1]) Patentbl. **23**, 1101. — [2]) Daselbst, S. 970. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 205; vgl. auch JB. f. 1901, S. 115. — [5]) Patentbl. **23**, 1140. — [6]) Daselbst, S. 363. — [7]) Daselbst, S. 557. — [8]) Daselbst, S. 242.

Der Raum zwischen zwei miteinander verbundenen *Zn-Cylindern* wird durch *Zn-Amalgam* ausgefüllt. Der Zn-Cylinder, welcher der positiven Polelektrode zugewandt ist, besteht aus einem Zn-Drahtgeflecht oder durchbrochenem Zn-Blech. *Gthr.*

Herman Jaques Dercum in Philadelphia, V.St.A. Zweiflüssigkeitsbatterie mit durch ein Diaphragma von der Erregerflüssigkeit getrennter, aus einem Bichromat und Schwefelsäure bestehender Depolarisationsflüssigkeit. [D. R.-P. Nr. 127088][1]). — Die Depolarisationsfl., aus *Bichromat* und H_2SO_4 bestehend, ist durch eine poröse Zwischenwand von der Erregerfl. getrennt. Die Depolarisation des Chromats führt zu *Chromsulfaten* in der Lsg.; letztere wird ohne Zusätze in den Raum der negativen Polelektrode als Erregerfl. eingeführt. *Gthr.*

Eugène Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. [D. R.-P. Nr. 129563][2]). — Cu-Barren werden in S-Dampf erhitzt. Dadurch wird der äußere Teil der Cu-Barren in CuS verwandelt. Der Kern von metallischem Cu wird aus dem Innern der Schwefelkupferhülle entfernt. *Gthr.*

Elektrochemie. Elektrolyse.

Emil Bose. Das Faradaysche Gesetz und sein Gültigkeitsbereich[3]). — Vf. führt die scheinbaren Ungenauigkeiten im Ag- und Cu-*Voltameter*, die man dem Faradayschen Gesetz gegenüber findet, auf Grund der vorliegenden Untersuchungen auf Nebenrkk. zurück. Eine Abweichung vom Faradayschen Gesetz stellen sie nicht dar, das Gesetz ist vielmehr eines der allgemeingültigsten Naturgesetze, die wir überhaupt kennen. *H. D.*

P. Farup. Über ein neues Silbervoltameter[4]). — Vf. benutzt die Tatsache, daß Ag sich aus einer KCN-Lsg. kohärenter und besser wägbar abscheidet als aus $AgNO_3$-Lsg. Das Silbercyanidvoltameter gibt also besonders für schwache Ströme, für die es bisher an einem geeigneten Elektrizitätszähler fehlte, genauere Werte als das Nitratvoltameter. Eine *Silbercyankaliumlösung* gibt ohne Vorsichtsmaßregeln stets zu kleine Werte, weil KCN bei Ggw. von Luftsauerstoff metallisches Ag leicht auflöst. Mitausscheidung von H_2 läßt sich leicht vermeiden, ist auch nicht wahrscheinlich, weil der Wasserstoff aus der alkalischen Cyanidlösung an Pt erst bei 0,7 Volt, an Ag gar erst bei 0,85 Volt (Überspannung) herausgeht, während Ag in KCN-Lsg. das Potential 0,5 Volt hat, demgemäß um mindestens 0,2 Volt leichter abgeschieden wird als H_2. Um genaue Werte auch im Ag-KCN-Voltameter zu erhalten, schließt man durch Einleiten von O_2-freiem, über Platinasbest geführten H_2, oder durch Anwesenheit von viel nicht mit den Elektroden in Verb. stehendem metallischen Ag, das den gelösten O_2 schnell verzehrt, den O_2 aus. Nach letzterem Prinzip bauten Vff.

---

[1]) Patentbl. **23**, 205. — [2]) Daselbst, S. 869. — [3]) Chemikerzeit. **26**, 47—48, 66—68. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 569—571.

ihr Voltameter, welches bei Strömen von 2 bis 26,6 Milliampere auf etwa 0,1 Proz., bei 1 Milliampere auf etwa 0,3 Proz. richtige Werte gab. *H. D.*

Theodore W. Richards und George W. Heimrod. Über die Genauigkeit des verbesserten Voltameters[1]. — Vff. beschreiben eine einfache Form des Zellvoltameters oder *Coulometers*, wie Vff. das Voltameter umzutaufen vorschlagen. Die Anode hängt in einer porösen Tonzelle und diese im Pt-Tiegel. Die Fl. wird im Tondiaphragma dauernd etwas niedriger gehalten als im Tiegel, damit die Anodenprodukte, die das Gewicht des kathodischen Niederschlages auf eine noch nicht bekannte Weise beeinflussen, nicht an die Kathode gelangen können. — Vff. beschäftigen sich mit den sonstigen Fehlerquellen des *Silbercoulometers*. Anwesenheit von viel Nitrit, so viel, wie in der Voltameterpraxis nicht vorkommt, hat einen erhöhenden Einfluß auf den Kathodenniederschlag. Größere Fehler kann das Ag_2O verursachen, welches dadurch entstehen kann, daß neben den NO_3'-Ionen auch OH'-Ionen anodisch entladen werden. Dieses Ag_2O bildet komplexe Ionen, die infolge ihrer Schwere auf den Boden sinken, und dort entladen werden, wobei sich Ag_2O neben Ag abscheidet. Daß Anwesenheit von Ag_2O im Voltameter den Kathodenniederschlag zu schwer macht, ist bekannt. Eine wichtige Fehlerquelle könnte auch die anodische Bildung von $Ag_3^{\cdot}$-Ionen bilden, die in der Lsg. unter Bildung von Silberstaub zerfallen, der dann auf die Kathode sinkt, oder die direkt kathodisch abgeschieden werden, d. h. Ag_3 statt Ag. — Der Ag-Niederschlag enthält oft Lsg. eingeschlossen; unter günstigsten Bedingungen besteht er zu 99,99 Proz. aus Ag, kann aber unter Umständen bis zu 0,04 Proz. Lsg. enthalten. — Mit Hilfe des neuen Coulometers kontrollierten Vff. das *Atomgewicht des Kupfers* durch Vergleich mit einem *Kupfercoulometer*. Sie fanden 63601, so daß das Äquivalent in der Cupristufe 0,0003293 Amp./sec beträgt. — Zum Schluß haben Vff. die Angaben früherer Forscher, Kahle, Lord Rayleigh, Patterson-Guthe, F. und W. Kohlrausch, über das *Äquivalent des Silbers* nach dem Vergleich der von denselben gebrauchten Voltameterformen mit dem neuen Normalzellvoltameter korrigiert. Es ergeben sich die Werte 0,0011173, 0,0011175, 0,0011176 und 0,0011175, im Mittel 0,0011175 g pro Amp./sec. 1 Mol. eines einwertigen Metalles entspricht also 96580 Coulombs. Es wird aber darauf hingewiesen, daß der niedrige Wert der Vff. nur dann erhalten werden kann, wenn die Anode geschützt und der Niederschlag bei Rotglut geglüht wird. Für die Laboratoriumspraxis wird man also bei dem Wert 0,001118 bleiben können, auch werden die mit dem Silbervoltameter geeichten physikalischen Instrumente von den Ergebnissen dieser Arbeit aus demselben Grunde nicht betroffen. *H. D.*

Anatole Leduc. Elektrolyse von Salzgemischen[2]. — Im Anschluß an die vorstehenden Arbeiten über das Äquivalent des Silbers untersucht Vf. den Einfluß von Verunreinigungen im Elektrolyten und in der Anode auf die Angaben des *Silbervoltameters*. Er konstatiert die bekannte Tatsache, daß Anwesenheit unedlerer Metalle nicht schadet, Anwesenheit edlerer Metalle schaden könnte, es aber nicht tut, weil sie

[1] Zeitschr. physik. Chem. **41**, 320—330. — [2] Compt. rend. **135**, 395.

gewöhnlich nur in sehr kleinen Mengen vorhanden sind, ein fast ebensogroßes Äquivalentgewicht haben wie Silber und außerdem schon nach der ersten Elektrolyse verschwunden sind. *H. D.*

C. J. Reed. Elektrochemische Polarisation[1]). — Vf. stellt allgemeine Betrachtungen über die Polarisation an. Die Definition des Vfs. lautet: Die Polarisation ist eine Erscheinung, die mit der Veränderung der Zelle in Zusammenhang steht; die Veränderung wird durch den Strom verursacht. Zu widerlegen ist diese Auffassung ja nicht, ob sie dem Elektrochemiker genügt, ist eine andere Frage. Vf. bespricht an der Hand dieser Definition einige Ketten. Er bespricht ferner die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, liefert aber in keinem Teil seiner Veröffentlichung etwas neues. *H. D.*

S. L. Bigelow. Über den Durchgang von Gleichstrom durch eine elektrolytische Zelle[2]). — Vf. bestimmte den *Reststrom*, d. h. den Strom, der durch eine mit H_2SO_4 gefüllte Zelle mit Platinelektroden geht, wenn die elektrolysierende Spannung kleiner ist als die Zersetzungsspannung des W. Vf. hält die Reststromtheorie von Helmholtz für nicht befriedigend und setzt an deren Stelle eine Korpuskulartheorie. Die gelösten Gase geben, ganz wie es nach der Anschauung von Thompson die freien Gase tun, Korpuskeln ab oder nehmen sie auf und werden demgemäß positiv oder negativ. Kommen sie an die Elektrode, so tauschen sie ihre Korpuskel mit derselben aus und diffundieren zurück. Diese Theorie läßt sich vor der Hand nicht prüfen. Vf. hat den Reststrom monatelang beobachtet und erhielt dann konstante Werte. Diese Werte stellen sich schneller ein, wenn der Elektrolyt gasfrei ist, und sind dann auch kleiner. In stark sauren Lsgg. ist der Reststrom zuerst schwächer als in schwach sauren, gelangt aber schließlich auf denselben Endwert. Es vermitteln also danach die Ionen des Elektrolyten den Stromtransport nicht, sondern die gelösten Gase. Im übrigen sind die Beobachtungen qualitativ dieselben wie diejenigen von Danneel[3]). *H. D.*

Max Wien. Über die Polarisationskapazität des Palladiums[4]). — Ziel der Arbeit ist eine Prüfung der Polarisationstheorie von Warburg[5]) an Palladium. Eine Flüssigkeitszelle verhält sich gegen Wechselstrom annähernd wie ein Kondensator. Neben der Kapazität tritt aber noch eine scheinbare Widerstandsvermehrung auf, die man als eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes erklären kann, und die als Maß derselben dienen kann. Man kann drei Gruppen von Flüssigkeitszellen unterscheiden: Typisch für die erste Gruppe sind blanke Platinelektroden in verd. H_2SO_4; sie zeigen kleine Polarisationskapazität und kleine Phasenverschiebung, beide von der Wechselstromfrequenz wenig abhängig. Bei unpolarisierbaren Elektroden erster und zweiter Art ist die Polarisationskapazität groß und nimmt mit der Frequenz ab, die Phasendifferenz ist konstant $\pi/4$. Platinierte oder durch einen gleichzeitig durchgeschickten Gleichstrom polarisierte Platinelektroden verhalten sich ebenso, ihre Phasendifferenz ist groß, und die

[1]) J. Frankl. Inst. 153, 259—268. — [2]) J. physic. Chemistry 6, 603—628. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 4, 211, 227; JB. f. 1897, S. 242. — [4]) Ann. Phys. [4] 8, 372—387. — [5]) Daselbst 6, 125; JB. f. 1901, S. 119.

Polarisationskapazität von der Schwingungszahl n abhängig. Nach der Theorie von Warburg sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden; im einen ist die Phasenverschiebung $\psi = \pi/4$, im anderen ist $tg\,\psi$ umgekehrt proportional $\sqrt{n}$. Vf. fand, daß blankes Pd sich ebenso verhält wie blankes Pt, ψ beträgt 3 bis 5°, und ist wenig abhängig von n, ihr tg also nicht proportional $1/\sqrt{n}$. *Silber* und *Nickel* zeigen sehr viel größere ψ-Werte, so daß die Absorption des H keine Rolle zu spielen scheint. Die Polarisationskapazität pro ccm sinkt, wenn man die Elektrode von anhaftenden Gasen durch Glühen in der Luftleere befreit; Sättigen mit H erhöhte sie, sie stieg von etwa 20 auf etwa 90. Dabei steigt auch ψ (z. B. von 4 auf 6°); dasselbe bewirkt das Ausglühen im Bunsenbrenner, wahrscheinlich wegen Aufnahme des H; man kann durch längeres Ausglühen die Kapazität auf 500 Mikrofarad pro ccm bringen. Sättigt man diese Elektroden nun noch mit H, so steigt die Kapazität erheblich, bis auf 1600. Im übrigen verhalten sich aber die H-gesättigten Platten wie blankes Platin, ψ nimmt schwach ab mit der Schwingungsdauer, ebenso die Kapazität. Platinierte Platinelektroden verhalten sich wie blanke mit größerer Oberfläche. Zusatz von Bleiacetat zur Platinierungsflüssigkeit verringert ψ, daher das bessere Tonminimum bei Pt-Elektroden, die mit Lummer-Kurlbaumscher Lsg. platiniert sind. Ihre Polarisationskapazität ist nicht größer als bei gewöhnlicher Platinierung. Pd-Elektroden, die mittels einer Bleiacetat enthaltenden $PdCl_2$-Lsg. mit Pd-Schwarz überzogen sind, haben eine höhere Kapazität als platinierte Pt-Elektroden (bis fast 200000); ψ ändert sich zwar noch, erreicht aber in einzelnen Fällen fast den Wert $\pi/4$. In solchen Fällen ist auch die Kapazität nahezu proportional $1/\sqrt{n}$; solche Elektroden sind schon unpolarisierbaren Elektroden ähnlich. Wenn man aber bei dem Überziehen mit Pd-Schwarz das Bleiacetat durch HCl ersetzt, so wird die Kapazität noch erheblich höher, bis 3000000/ccm, sie ist proportional $1/n$ und ψ nähert sich dem Wert $\pi/2$. Vf. erklärt die Erscheinungen durch Anwesenheit von H in den Elektroden. *H. D.*

W. Nernst und A. Lessing. Über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten[1]). — Die Arbeit erbringt den experimentellen Beweis der Auffassung, daß die Polarisation unl. Elektroden, z. B. aus Pd, Pt usw. in nichts anderem besteht, als in einer elektrolytischen Beladung mit Gas, mit O_2 und H_2; ferner für die Theorie von Nernst, daß das Potential, welches solche Elektroden in Reduktions- und Oxydationsmitteln annehmen, ebenfalls nichts anderes ist, als eine Gasbeladung bis zu einem Druck, der dem Abspaltungsdruck von H bzw. O aus dem Reduktions- bzw. Oxydationsmittel entspricht. Ein aus dem Platinmetall bestehendes Reagenzröhrchen wurde außen polarisiert oder von einem Oxydationsmittel umgeben, und innen wurde das dort auftretende Potential gegen eine Cd-Elektrode gemessen. Bei Pt waren die Resultate nicht beweisend, wohl aber bei Pd. Bei äußerer kathodischer Polarisation trat bald innen ein Wasserstoffpotential auf; aus der Zunahme desselben mit der Polarisationsdauer ergab sich, daß der

[1]) Göttinger Nachr. 1902, S. 146—159.

Vorgang annähernd den Diffusionsgesetzen gehorcht. Anodische Polarisation wandert nicht durch das Pd. Befindet sich aber auf der anderen Seite H_2, so macht sich die anodische Polarisation dadurch bemerkbar, daß sie den H_2 auf der einen Seite verzehrt, so daß er von der anderen her nachdiffundieren muß. Gasförmiger O_2 wandert nicht durch das Metall. Taucht man das Rohr in ein Reduktionsmittel, so findet man auf der anderen Seite ebenfalls bald Wasserstoffpolarisation; das Reduktionsmittel gibt also H an das Pd ab, oder verzehrt O, was dasselbe ist. *H. D.*

André Brochet und C. L. Barillet. Über bipolare Elektroden[1]).

André Brochet und C. L. Barillet. Über bipolare Elektroden mit löslicher Anode[2]).

André Brochet und C. L. Barillet. Über bipolare Elektroden mit unlöslicher und löslicher Anode[3]). — Diese drei Arbeiten werden nach anderer Quelle im folgenden Jahrgang besprochen[4]).

W. W. Taylor und J. K. H. Inglis. Die Theorie der Aluminiumanode[5]). — Aluminium wird von H_2SO_4 nur sehr langsam angegriffen, löst sich jedoch stürmisch, wenn man HCl oder KCl zufügt. Dem entspricht das Verhalten als Anode. In einer 2 n H_2SO_4-Lsg. läßt es, als Anode einer Pt-Kathode gegenüberstehend, keinen Strom durch, wohl aber, wenn man der Säure KCl, KNO_3, $KClO_3$, KCNS zufügt; weniger wirksam ist KBr, unwirksam NaC_2H_3O. Vff. nehmen an, daß die Oxydhaut, die sich auf der Al-Anode bildet, für die Ionen SO_4'' und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ undurchlässig ist, durchlässig dagegen für $H^{\cdot}$, Cl', NO_3' usw. Diffusionsversuche bestätigen das. Durch ein in Gelatine eingebettetes Aluminiumoxydhäutchen diffundieren leicht KCl, KBr, KNO_3, $KClO_3$ und KCNS, langsam $NaC_2H_3O_2$ und sehr langsam K_2SO_4. Man kann also KCl und K_2SO_4 durch Diffusion durch das Häutchen teilweise trennen. In einer Zelle: Pt | n-NH_3-Lsg. | Diaphragma | $^1/_2$ n-$Al_2(SO_4)_3$-Lsg. | Pt bildet sich in dem Diaphragma eine Niederschlagsmembran, die dann nur schwachen Strom von rechts nach links durchläßt, da $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und OH' schwer hindurchwandern, 12- bis 20mal so starken Strom aber von links nach rechts. Dasselbe Ergebnis erhielten Vff. mit Na_2CO_3 statt NH_3. Setzt man dem Na_2CO_3 KCl zu, so steigt der Strom in der ersten Richtung, während Zusatz von K_2SO_4 keine Wirkung ausübt. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Al bei 85° in 4 n-H_2SO_4 steigt um das 90fache, wenn man zu 60 ccm der Säure 2 ccm 4 n-KCl-Lsg. zusetzt. Ähnlich wirken KCNS und KNO_3, keine Beschleunigung dagegen erhält man mit $NaC_2H_3O_2$- und KBr-Zusatz. — Mugdan[6]) weist auf die Analogie mit dem Verhalten von Eisenanoden hin. Die Auflösung von Fe wird ebenfalls durch Zusätze oft enorm beschleunigt. Auch der anodische Angriff von Pb in H_2SO_4 wird durch Spuren von NaCl, $NaNO_3$, $C_2H_4O_2$, $KClO_3$ usw. sehr verstärkt, was bei der *Akkumulatorenformierung* von Wichtigkeit ist. *H. D.*

---

[1]) Compt. rend. **135**, 854—857. — [2]) Daselbst, S. 1049—1051. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 73—83 (1903). — [4]) JB. f. 1903, S. 196 f. — [5]) Chem. News **88**, 265; Lond. R. Soc. Proc. **18**, 301; Phil. Mag. März 1903. — [6]) Jahrb. der Elektrochemie **10**, 441.

Siemens u. Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin. Elektrolyt für Aluminium-Flüssigkeits-Kondensatoren oder Gleichrichter. [D. R.-P. Nr. 127302][1]). — Als Elektrolyt dient eine saure Lsg. von organischen NH_4-Salzen. *Gthr.*

Siemens u. Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin. Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. [D. R.-P. Nr. 127525][2]). — Als Elektrolyt dient ein *mandelsaures Salz* der *Erden* oder *Erdalkalien.* *Gthr.*

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. [D. R.-P. Nr. 130725][3]). — Der Elektrolyt besteht aus einer Lsg. von *organischen Mg-* bzw. *Al-Salzen*, welche einen geringen Überschuß an freier Säure enthält. *Gthr.*

F. Förster. Über künstlichen Graphit und über Platiniridium als Anodenmaterialien[4]). — Vf. zeigt, daß in alkalischen und neutralen Elektrolyten amorphe Kohle unter gleichen Bedingungen überaus viel stärker angegriffen wird, als Graphit; in 20 Proz. H_2SO_4 war bei 18° der Angriff ungefähr der gleiche. Je reicher der Elektrolyt an OH'-Ionen ist, um so mehr treten die Vorzüge des künstlichen Graphits hervor. Er muß also insbesondere für die Gewinnung von Hypochlorit, weniger für die Chloratdarstellung geeignet sein. Vf. berichtet dann weiter über die von Heraeus in den Handel gebrachte 10 Proz. Ir enthaltende Platin-Fahnenelektrode von 0,0075 mm Dicke. Bei 1000 Amp./qm zeigte sich nach 2500 Amperestunden keine Abnutzung. *H. D.*

P. Denso. Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platiniridiumanoden bei der Alkalichloridelektrolyse[5]). — Die von Heraeus in den Handel gebrachten Pt-Ir-Fahnenanoden sind bei der NaCl-Elektrolyse mit oder ohne Diaphragma, mit oder ohne HCl, bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 80° äußerst widerstandsfähig. Vf. benutzte Stromdichten bis zu 30 Amp./qdm. Im ersten Augenblick ist ein Angriff merkbar, wenn aber die schadhaften Stellen fortgefressen sind, hört er auf. Die Elektroden enthalten 10 Proz. Ir, solche von 7,5 bis 15 Proz. haben die gleichen guten Eigenschaften. *H. D.*

F. Bran. Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin- und Platiniridiumanoden bei der Salzsäure-Elektrolyse[6]). — Frühere Untersuchungen haben die merkwürdige Tatsache ergeben, daß Pt-Anoden in HCl bei kleinen Stromdichten sich leichter auflösen als bei größeren. Vf. geht der Ursache dieser Erscheinung nach. Betrachtet man die Auflösung als Wirkung einer Kette $Cl_2 \mid Cl'—Pt'''' \mid Pt$, und bedenkt man, daß das Pt in salzsaurer $PtCl_4$-Lsg. vorzugsweise als $PtCl_6''$-Ion existiert, so gelangt man zu einer Formel, nach der die EMK der Auflösung proportional dem Quadrat der Cl'-Ionenkonz. ist. Da Cl' infolge der Überführungsverhältnisse von der Anode fortgeht, so verarmt die Lsg. an der Anode um so mehr an Cl', je größer die Stromdichte ist, und demgemäß wird die Auflösung geringer. Ferner ist die Auflösung um so lebhafter, je größer die HCl-Konz. ist. Die

[1]) Patentbl. 23, 244. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 910. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 143—147. — [5]) Daselbst, S. 147—150. — [6]) Daselbst, S. 197—201.

Rückdiffusion der HCl spielt also auch eine Rolle. Die Versuche ergaben eine Bestätigung dieser Auffassung. *H. D.*

Franz. Plzák. Experimentelle Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wässeriger Natronlauge [1]). — Nach den bekannten Zersetzungsspannungsmessungen von Bose findet man zwei Zersetzungspunkte des W., bei 1,08 und 1,67 in n-Säurelsg. Vf. gelang es nicht, die Messungen Boses zu bestätigen; als Ursache fand er die unerwartete Erscheinung, daß eine mit der Lummer-Kurlbaumschen Lsg. platinierte Pt-Elektrode in n-NaOH-Lsg. 0,61 bis 0,62 Volt, in H_2SO_4 0,22 Volt gegen eine unplatinierte aber sonst gleich behandelte Pt-Elektrode besitzt. Diese EMK von 0,62 Volt fand sich stets wieder und blieb wochenlang konstant. Vf. hat nicht untersucht, welches die Vorgänge an den beiden Elektroden sind. Nach seinen Beobachtungen muß man verschiedene anodische Zersetzungspunkte bekommen, je nachdem man sie mit einer blanken oder platinierten Elektrode mißt. Das bestätigten die Versuche des Vf. Vf. schließt aus seinen Messungen, daß die wahren Zersetzungspunkte 1,08 und 1,53 sind. Weitere Bestätigungen des Befundes dürften jedoch abzuwarten sein. *H. D.*

F. Förster und A. Friessner. Zur Kenntnis der Elektrolyse wässeriger Lösungen an platinierten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung [2]). — Im Anschluß an die Untersuchung über das Steigen des anodischen Potentials einer platinierten Platinelektrode durch längere anodische Polarisation und die Haltbarkeit solcher gesteigerten Polarisationsfähigkeit haben Vff. gefunden, daß man mit solchen vorbehandelten Platinelektroden Oxydationsvorgänge erreichen kann, die an einer frisch platinierten Elektrode nicht vor sich gehen. Bei der Elektrolyse von Sulfit entsteht an den Platinelektroden Sulfat $SO_3'' + 2OH' + 2\oplus = SO_4'' + H_2O$, mit PbO_2-Elektroden Dithionat $2SO_3'' + 2\oplus = S_2O_6''$. Letztere Rk. findet auch an Pt-Elektroden statt, die vorher in NaOH Anoden gewesen sind, und zwar erhielten Vff. fast 50 Proz. Stromausbeute an Dithionat. *H. D.*

F. Förster und E. Müller. Zur Kenntnis der Elektrolyse, zumal der Alkalichloride, an platinierten Elektroden [3]). — Der Einfluß der Platinierung der Pt-Elektroden auf die Bildung von *Chlorat* und *Hypochlorit* bei der Alkalichloridelektrolyse ist ein sehr großer, und der Einfluß hängt von der Art der Platinierung ab. Vff. benutzten bei den folgenden Untersuchungen die Lummer-Kurlbaumsche Platinierungslsg. (mit Bleiacetatzusatz). Lorenz und Wehrlin haben gefunden, daß man bei Anwendung platinierter Anoden mit um 0,5 Volt niedrigerer Spannung arbeiten kann, als bei glatten Elektroden, und daß an der platinierten Elektrode kein O_2 und Chlorat entstand. Vff. bestätigen den Befund in bezug auf die Spannung, nicht aber in bezug auf die Vorgänge, denn die Chloratbildung erfolgt in etwa der gleichen Stromausbeute an platinierter wie an glatter Elektrode; von Einfluß ist die Platinierung der Anode nur auf die Vorgänge, die der Chloratbildung vorausgehen. Die O_2-Entw. nimmt in der ersten Zeit der Elektrolyse etwas mehr Stromarbeit in Beschlag, wenn die Anode glatt ist, und die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 385—403. — [2]) Ber. 35, 2515—2519. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 515—538.

Hypochloritkonz. steigt nicht so hoch, bevor die Chloratbildung erfolgt, als wenn man mit platinierter Anode arbeitet. Die chemische (katalytische) Wirkung von Platinmohr auf die Hypochlorite kann nicht zur Erklärung herangezogen werden, denn sie ist nicht groß genug, um einen merkbaren Einfluß auf die Vorgänge zu haben. Vff. stellten die Größe der Spannungserniedrigung durch Platinierung in verschiedenen Elektrolyten fest. Als Kathode wurde stets platiniertes Platin benutzt, weil das Potential der glatten Elektroden sich im Laufe der Elektrolyse ändert, wahrscheinlich durch Auflockerungserscheinungen. Bei der Kaliumchloridelektrolyse mit 0,067 Amp./qcm Anodenstromdichte beträgt die Polarisations-EMK, gleich nach Stromunterbrechung gemessen, 2,20 bis 2,22 Volt, bei 0,017 Amp./qcm mit platinierter Anode 2,00 Volt, mit glatter Anode 2,10 Volt. Bei niedriger Stromdichte bleibt die EMK, mit der elektrolysiert wird, bei platinierter Anode konstant, bei höherer Stromdichte steigt sie zeitlich (von 2,7 auf 3,0 Volt). Nach kurzer Stromunterbrechung nimmt die EMK den alten Wert zunächst wieder an. An glatten Anoden ist bei Beginn die Spannung so groß wie an platinierten, steigt aber stets zuerst schnell, dann langsamer. Benutzt man eine schon gebrauchte Elektrode unausgeglüht, so ist die Badspannung sofort höher. Unmittelbar nach Stromunterbrechung herrscht aber an beiden Platten derselbe Zustand, denn die Polarisations-EMK ist gleich, ob man platinierte oder glatte Elektroden nimmt. — Nun wurden ähnliche Versuche mit NaOH, H_2SO_4 und alkalischer KJ-Lsg. gemacht. Die Spannung steigt stets zuerst schnell, dann langsamer, aber immer liegt bei glatten Anoden die Spannung einige Zehntel Volt höher als an platinierten. Diese Spannungsdifferenz ist ihrem Betrage nach nicht konstant. Im folgenden sind einige Werte derselben zusammengestellt. Nach ungefähr gleichem Stromverbrauch betrug der Unterschied: bei 0,067 Amp./qcm nach 8 Amp./Stdn. für H_2SO_4 0,46 Volt, nach 8 Amp./Stdn. für NaOH 0,755 Volt, nach 10 Amp./Stdn. für NaCl-Lsg. 0,82 Volt; bei 0,017 Amp./qcm nach 11 Amp./Stdn. für H_2SO_4 0,308 Volt, nach 10 Amp./Stdn. für NaOH 0,665 Volt, nach 11 Amp./Stdn. für NaCl-Lsg. 0,75 Volt. Die Spannungsdifferenz zwischen glatter und platinierter Anode ist also bei den einzelnen Elektrolyten verschieden und hängt, bald mehr, bald weniger, von der Stromdichte ab; bei NaCl und NaOH änderte sie sich erheblich mit der Zeit. Schließt man Gasentw. an der Anode aus, elektrolysiert z. B. eine n-Lsg. von KJ und KOH, die an der Anode quantitativ Jodat gibt, so verschwindet die Differenz bis auf einen sehr kleinen Betrag (einige hundertstel Volt). Die Anode bedeckt sich mit Jodkriställchen, d. h. es entsteht die Kette H_2 | KOH—KJ | J_2, deren EMK 1,36 Volt zu sein scheint, denn so groß ist die Polarisationsspannung nach Stromöffnung. Da das Potential J_2 | KJ = 0,52 Volt ist, so berechnet sich für diese Kette 1,32 Volt. Wählt man die KJ-Lsg. dagegen so verd., daß an der Anode O_2 entsteht, so findet man wieder den Unterschied zwischen platinierter und glatter Elektrode. Vielleicht bildet sich eine dünne Gasdecke um die Elektrode, die einen Übergangswiderstand bildet, vielleicht auch kann der O_2 in einer platinierten Elektrode keine so stark übersättigte Lsg. bilden als in glatter. Aus den Spannungsverhältnissen lassen sich nun auch die verschiedenen Erscheinungen bei der *Alkalichloridelektrolyse*

bei platinierten und glatten Elektroden vollständig befriedigend erklären. Vf. bespricht kurz die Theorie der Alkalichloridelektrolyse in dieser Beziehung. — In der sich an den Vortrag anschließenden *Diskussion* meint Haber, daß vielleicht Adsorptionserscheinungen zwischen den abgeladenen Stoffen und den Elektroden die Erscheinung der verschiedenen Spannung hervorrufen. Coehn glaubt, daß hochoxydierte Stoffe entstehen, die an platinierten Elektroden schnell zerfallen, an glatten aber beständig sind, und denselben das hohe Oxydationspotential erteilen. Förster wendet ein, daß dies sicher nicht den ganzen Vorgang erklären kann, weil z. B. das Oxydationspotential des Hypochlorits die bei der Chlorentladung auftretenden Verschiedenheiten bei weitem nicht erreicht. Müller teilt mit, daß das Potential der unterchlorigen Säure höchstens 0,1 Volt höher liegt als das des Chlors, außerdem zersetzt sich Hypochlorit an platinierten Elektroden äußert langsam. *H. D.*

Emil Wohlwill. Über das Zerfallen der Anode [1]). — Bei der elektrolytischen Raffination von *Kupfer* und *Gold* geht stets viel dieser Metalle in den Schlamm über, der im übrigen edlere Metalle enthält. Man findet auch bei reinen Anoden, daß ein Teil als Pulver sich von der Anode ablöst und zu Boden fällt. Vf. erklärt diese Erscheinung durch Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe, Auro und Cupro, die dann, wenn sie sich von der Anode entfernt, sofort in das Metall und die höhere Oxydationsstufe zerfällt. Das Metall setzt sich dann als kristallinisches Pulver auf der Anode ab oder fällt zu Boden. Die sitzenbleibenden Teilchen werden anodisch schwerer angegriffen als der Kern der Elektrode. Sie schützen auf diese Weise die unmittelbar unter ihnen liegenden Teile desselben. Dadurch werden diese unterfressen und fallen zu Boden. *H. D.*

M. Le Blanc und E. Bindschedler. Über die Bildung schwer löslicher Niederschläge bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden [2]). — Vff. prüften die Angaben Luckows in dessen D. R. P. Nr. 91707 und dem Engl. Pat. Nr. 14801 von 1895, soweit sie sich auf die Erzeugung von *Chromgelb* beziehen. Luckow überführt Blei in *Bleichromat*, indem er es in einer 1,5 %igen Lsg. eines Gemisches aus 80 Tln. $NaClO_3$ und 20 Tln. Na_2CrO_4 als Anode benutzt (Hartbleikathode). Bei 1,5 cm Elektrodenabstand und 1,8 Volt ist die Stromstärke = 0,005 Amp./qcm. Vff. fanden, daß bei gleichbleibender Gesamtkonz. des Elektrolyten die Ausbeute an Chromat schnell heruntergeht, wenn man die Chloratmenge zugunsten der Chromatmenge vermindert. Bei dem Verhältnis 80 : 20 und 70 : 30 ist die Ausbeute beinahe theoretisch, bei 50 : 50 beinahe = Null. Entgegen den Angaben Luckows erhielten Vff. gute Ausbeuten an Bleichromat auch bei höheren Gesamtkonzz. als 0 bis 3 Proz. Man muß in diesem Falle nur die Mischung der Salze zugunsten des Chlorats verschieben, so daß die absolute Konz. des Chromats nur wenig ansteigt. Ohne wesentliche Veränderung der Ausbeuten kann statt Chlorat Nitrat, Acetat oder Butyrat gewählt werden, welch letzteres die schlechtesten Ausbeuten liefert. Mit reiner Chromatlsg. wur-

---

[1]) Verhandl. d. Naturf. u. Ärzte 1901, S. 152—154; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 922—923. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 255—264.

den die Ausbeuten sehr schlecht; Verminderung der Stromdichte verbesserte hier ebenso wie bei Anwendung der gemischten Salze die Ausbeute. Das erhaltene Chromgelb hatte mitunter statt der feurig gelben eine schmutzige Orangefärbung. *H. D.*

J. Tafel. Kathodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure[1]). — Die von Caspari gefundenen „*Überspannungswerte*" der H_2-Entladung an verschiedenen Metallen als Kathode sind insofern Grenzwerte, als sie bei den kleinsten Stromdichten gefunden sind. Für die elektrochemische Reduktion von organischen Körpern ist es aber wichtig, zu wissen, wie hohe Polarisationen bei größeren Stromdichten zu erreichen sind, ohne daß H_2 als Gas entweicht. Für die Bestimmung dieser Überspannung bei hohen Stromdichten beschreibt Vf. eine Methode. Er elektrolysiert eine Zelle, bestehend aus einem Platintiegel als Anode und einem in seiner Form und Stellung genau fixierten platinierten Platinkörper als Kathode mit der Stromdichte, bei der er die Überspannung kennen lernen will; die Spannung wird gemessen und mit derjenigen Spannung verglichen, die z. B. bei Anwendung einer Bleikathode für dieselbe Stromstärke nötig ist, wenn die Pb-Kathode in Größe, Form und Stellung genau der Pt-Kathode nachgeahmt wird. Das Mehr an Spannung ist die Überspannung von Blei bei der herrschenden Stromdichte. Der Kontrolle halber wiederholt man den Versuch mit der Platinkathode, wobei man dieselbe Spannung wieder bekommen muß, wie vor dem Bleiversuch. Vf. beschreibt den Verlauf des Versuches bei der Reduktion des Coffeïns. *H. D.*

Julius Tafel und Karl Schmitz. Über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung[2]). — Die Kathodenmetalle befanden sich am Boden eines Glascylinders, die Anode war in ein Tondiaphragma eingeschlossen. Zunächst wurde die Reduktionswirkung auf *Kaffeïn* an beiden Kathoden verglichen. Die Reduktionsausbeute beträgt am Hg zunächst 84 bis 85 Proz., nimmt dann aber schnell ab infolge der Konzentrationsabnahme des Kaffeïns. Am Blei wird erst einige Minuten nach Beginn der Elektrolyse das Maximum der Ausbeute mit 50 bis 53 Proz. erreicht, um dann proportional der Konzentrationsabnahme des Kaffeïns abzunehmen. Beim Hg erfolgte die Abnahme schneller als die der Konz. Setzt man der Hg-Kathode Sn zu, so nimmt die Ausbeute ab, und zwar sinkt die Wirkung sehr stark bis zu einem Zinngehalt von 1 bis 1,5 Proz., um dann bei weiterer Vermehrung des Zinngehalts wieder ein wenig anzusteigen. Am Hg entwickelt sich der H_2 gasförmig erst, wenn er unter höherem Drucke steht als am Pb, und es ließ sich deshalb erwarten, daß man mit Hg-Kathoden nicht bloß, wie die obigen Versuche beweisen, quantitativ, sondern auch qualitativ stärkere Reduktionswirkung erzielen würde als mit Bleikathoden. Dies trifft zu. Nach Elbs[3]) liefern die meisten *Ketone* in schwefelsaurer Lsg. an Bleikathoden Gemische von Pinakonen und Alkoholen, und beim Aceton hat E. Merck sich die gleichzeitige Reduktion zu *Pinakon* (I) und Isopropylalkohol (II) schützen lassen[4]).

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 604—606. — [2]) Daselbst, S. 281—288. — [3]) Daselbst 7, 644; JB. f. 1901, S. 820. — [4]) D. R.-P. Nr. 113719.

An einer Hg-Kathode geht die Reduktion rascher und weiter, und als einziges Prod. erhält man in guter Ausbeute *Isopropylalkohol.*

$$\text{I.}\quad 2\,CH_3.CO.CH_3 + 2\,H = \begin{matrix} CH_3C(OH).CH_3 \\ \vdots \\ CH_3C(OH).CH_3 \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad CH_3.CO.CH_3 + 2\,H = CH_3.CH(OH).CH_3$$

Ferner wird *Campher* so schwer angegriffen, daß er sich in saurer Lsg. an Bleikathoden überhaupt nicht mit befriedigendem Erfolge reduzieren läßt, an einer Hg-Kathode aber in schwefelsaurer Lsg. verwandelt er sich mit einer Ausbeute von 45 Proz. in *Borneol*, den entsprechenden sekundären A.: $C_{10}H_{16}O + 2\,H = C_{10}H_{17}.OH$. *H. D.*

Erich Müller. Nachtrag zu „Störung der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat"[1]). — Vf. hat gefunden, daß Chromat verhindernd auf die kathodische Reduktion des *Chlorats* wirkt und schreibt diese Erscheinung der Bildung eines Diaphragmas, bestehend aus einer Chromverb., auf der Kathode zu, das die innige Berührung von Lsg. und Elektrode verhindert[2]). Vf. hat die Stromstärke-Spannungskurve in einer Lsg. von $KJO_3 + K_2CrO_4$ aufgenommen. Bei etwa — 0,2 Volt tritt Reduktion des Jodats ein. Sie wächst, bis bei etwa + 0,2 Volt die Bildung eines Diaphragmas beginnt, hervorgerufen durch die dort beginnende Reduktion des Chromats, und nimmt von da an ab. Später steigt der Strom wieder durch lebhafte H_2-Entw., die bei etwa + 0,42 beginnt. Geht man mit der Spannung zurück, so hört die H_2-Entw. wieder auf, aber da das Diaphragma einmal da ist, ist keine Jodatreduktion mehr möglich, der Strom bleibt auf einem niedrigen Werte. Danach muß sich aus einer solchen Lsg. bei geringen Spannungen zwischen — 0,2 und + 0,2 Volt Jodat reduzieren lassen, bei einer Spannung über + 0,2 nicht mehr. Einige Versuche bestätigen dies. Dies ist bei niederer Temperatur (16°) der Fall, bei höherer (75°) entsteht Perjodat, und dies hat die Eigentümlichkeit, das Diaphragma zu zerstören; dadurch wird aber wieder die Jodatreduktion ermöglicht, d. h. bei Ggw. von Perjodat schützt der Chromzusatz das Jodat nicht vor der Reduktion. Sorgt man durch Jodidzusatz dafür, daß kein Perjodat entsteht, so schützt das Chromat auch bei hoher Temperatur. In sauren Lsgg. liegen die Verhältnisse anders. Hier kann das Chromat die Jodsäure nicht schützen, sie wird stets zu Jod red. Chromat schützt sich übrigens selbst, da Chromat sich nicht zu Chromoxyd reduzieren läßt. Als Vorlesungsversuch kann folgendes dienen: Reine Jodatlsg. gibt bei der Elektrolyse keinen H_2; setzt man aber Chromat zu, so beginnt stürmische Gasentw. *H. D.*

Richard Lorenz. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze[3]).

G. Bodländer. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze[4]).

H. Danneel. Zur Elektrolyse geschmolzener Salze[5]). — Die drei genannten Arbeiten enthalten eine Polemik, die durch Kritiken[6]) einiger aus dem Züricher Laboratorium hervorgegangener Arbeiten hervorgerufen ist. Bodländer weist nach, daß die Versuche von Suchy

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 909—914. — [2]) Daselbst **7**, 398; JB. f. 1901, S. 121. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 385—390 und **32**, 239—246. — [4]) Daselbst **32**, 235—238. — [5]) Daselbst **33**, 380. — [6]) Chem. Centr. **72**, I, 1189 bzw. Jahrb. d. Elektrochem. **7**, 228, 270, 387.

keine Schlüsse über den Dissoziationszustand der geschmolzenen Salze zulassen. Danneel sagt ähnliches. Lorenz gibt die Einwände zum Teil zu, zum Teil bestreitet er sie. *H. D.*

Jean Billitzer. Elektrochemische Studien am Acetylen. I. Mitteilung. Kathodische Depolarisation [1]). — Vf. setzt sich als Ziel die Ermittelung der Fähigkeit von ungesättigten Verbb., Radikale elektrochemisch zu addieren, und wählt als Versuchsobjekt Acetylen, das sehr reaktionsfähig ist und sich in W. relativ leicht löst. Er gelangt zu folgenden Resultaten: Acetylen wirkt an platinierten Platinkathoden als Depolarisator. Es entstehen kathodisch *Äthylen* und *Äthan*. Innerhalb gewisser Potentialgrenzen entsteht quantitativ Äthylen, bei höheren tritt Äthan auf und bei noch höheren auch H_2. Das Einleiten von C_2H_2 und anderen Gasen an Pt-Elektroden erhöht das Entladungspotential des Wasserstoffs. In H_2SO_4-Lsg. entstehen geringe Spuren von *Alkohol* aus dem C_2H_2, wenn Hg-Kathoden benutzt werden. *H. D.*

Teodor Åkerberg. Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Ein Beitrag zum Studium der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit bei einem sekundären Prozesse [2]). — Es handelt sich um Bestimmung der Stromverteilung zwischen der O_2-Entw. und der Zers. der Oxalsäure. Nach Siegrist [3]) gehorcht die Cu-Abscheidung aus einer Lsg. von $CuSO_4 + H_2SO_4$ bei großen $CuSO_4$-Konzz. dem Faradayschen Gesetz, bei kleinen Cu-Konzz. dagegen der monomolekularen Geschwindigkeitsformel $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$, wo a die Anfangskonz. zur Zeit t ist. Ganz ähnlich verläuft die Kurve der Oxalsäurezers. An blanken Pt-Elektroden wird die Oxalsäure so gut wie gar nicht zers., aber wohl an platinierten. Vf. schließt daraus, daß die Oxalsäurezers. ein sekundärer Vorgang ist, nämlich Oxydation durch den anodisch abgeschiedenen O. Bei großen Oxalsäurekonzz. erfolgt die Zers. dem Faradayschen Gesetz entsprechend, am genauesten bei kleinen Stromdichten. Von einer gewissen Verdünnung ab folgt sie der obigen Formel; der Übergang zwischen beiden Gebieten ist ein sehr plötzlicher, und zwar liegt er bei um so größerer Verdünnung, je kleiner die Stromdichte ist. Vf. sieht den Anodenvorgang als monomolekular an und stellt die Gleichung $H_2C_2O_4 + O \rightarrow 2CO_2 + H_2O$ für ihn auf. Die Konstante k ist von der Stromdichte unabhängig, was Vf. als Beweis dafür ansieht, daß die Zers. chemischer und nicht elektrolytischer Natur ist. Zwischen 15 und 25° ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ungefähr proportional mit der Temperatur. Es ist aber zu bedenken [4]), ob die für homogene Systeme geltenden kinetischen Formeln auch auf heterogene anwendbar sind, ob nicht vielmehr bei letzteren Diffusionserscheinungen eine wesentliche Rolle spielen dürften. *H. D.*

Franz Salzer. Beitrag zur Elektrolyse der Ameisensäure und Oxalsäure, sowie des Kaliumcarbonats [5]). — Als Zelle diente ein Glascylinder mit zwei platinierten Kathoden und dazwischen einer blanken

---

[1]) Monatsh. Chem. **23**, 199—216. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 161—190. — [3]) Daselbst **26**, 373; JB. f. 1901, S. 507. — [4]) Danneel, Jahrb. der Elektrochem. **10**, 447. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 893—903.

oder platinierten Anode. Die Oxydationswirkung wurde festgestellt durch Messung des unbenutzt entwickelten O_2. Gleich nach Stromunterbrechung wurden die Polarisationswerte p gemessen, um die von Förster und Müller (vgl. S. 194) gefundene zeitliche Spannungszunahme während der Elektrolyse genauer zu verfolgen. 1. *Oxydation der Ameisensäure* in schwefelsaurer Lsg. An platinierter Anode steigt die Elektrolysier-EMK erst schnell, dann langsamer von 2 bis 2,33 Volt. Dabei entweicht stürmisch CO_2. Der Polarisationswert p ist zuerst etwas unter 1,68 (der Zersetzungsspannung der H_2SO_4), zum Schluß etwas höher. Am Schluß entsteht auch O_2. Die Oxydation betrug 39,8 Proz. des Gesamtstromes nach halbstündiger Elektrolyse und stieg auf 61,8 Proz. nach achtstündiger Elektrolyse bei glatter Anode, bei platinierter betrug sie nach $^1/_2$ Stde. 82,5 Proz., nach 8 Stdn. 75 Proz. Bei glatter Anode ist die Spannung zuerst um 0,73 Volt höher als an platinierter, also um etwa ebensoviel, als es in ameisensäurefreier Lsg. der Fall sein würde. Sie steigt zeitlich etwas, bleibt längere Zeit auf 2,66 Volt konstant, um dann langsam auf 2,4 Volt zu fallen. Reine Ameisensäure verhält sich ähnlich, dort erreicht die Oxydationswirkung an platinierter Anode fast 100 Proz. des Stromes. — 2. *Oxydation der Ameisensäure* in alkalischer Lsg. Hier entstehen die Alkalicarbonate, spurenweise auch Percarbonat, das zur Kathode diffundiert und dort wieder red. wird. Der Spannungsanstieg ist in den alkalischen Formiatlsgg. etwa derselbe, wie Förster und Müller ihn in reiner NaOH-Lsg. gefunden haben. Die Oxydation beträgt an platinierten wie auch an glatten Elektroden zu Anfang etwa 90 Proz., nimmt dann langsam ab in dem Maße, wie die Konz. des Formiats sinkt. — 3. Bei der Elektrolyse *reiner Ameisensäure*lsgg. ist die Spannung von Anfang an hoch wegen der schlechten Leitfähigkeit der Lsgg. — 4. Die anodische *Oxydation der Oxalsäure* führt ebenfalls zu CO_2. An glatter Elektrode steigt in saurer Lsg. die Spannung schnell um 0,85 Volt, es entwickelt sich lebhaft O_2, und die Zerstörung der Oxalsäure verbraucht nur etwa 10 Proz. der Strommenge. An platinierter Elektrode nimmt die Spannung dauernd aber langsam zu, und die Oxydation beträgt 100 Proz.; Stromdichte war 0,036 Amp./qcm. Bei halb so großer Stromdichte bleibt die Spannung auch an glatter Anode niedrig und die Oxydation beträgt 100 Proz. — 5. In alkalischer Lsg. treten kompliziertere Spannungsänderungen ein. — 6. In *reiner Oxalsäure*lsg. nimmt der Widerstand im Verlauf der Elektrolyse stark zu. Trotzdem nimmt an glatter Elektrode die Klemmenspannung ab (2,7 bis 2,67 Volt), d. h. die Fähigkeit des Sauerstoffs, die Oxalsäure zu oxydieren, nimmt zeitlich zu. Die Ausbeute nimmt entsprechend schwach zu, beträgt stets etwa 30 Proz. An platinierter Elektrode nimmt die Spannung von 1,5 bis 1,9 Volt zu, die Ausbeute ist 100 Proz. — 7. Die *Percarbonat*bildung bei der Elektrolyse von Kaliumcarbonat verläuft am günstigsten in neutraler Lsg., wird durch einen Überschuß von OH'-Ion und durch Anwesenheit von Bicarbonat geschädigt und durch die Platinierung der Anode stets bedeutend herabgedrückt. *H. D.*

Franz v. Hemmelmayr. Über die Elektrolyse des Brechweinsteins[1]). — Nach Versuchen von Marchand[2]) sollen Brechweinstein-

[1]) Monatsh. Chem. **23**, 262—268. — [2]) J. pr. Chem. **34**, 381 (1845).

lsgg. an der Anode Sb_3O_2 ergeben; Böttger[1]) erhielt kathodisch reines Sb, an der Anode nach längerer Elektrolyse *Antimonsäure*. Vf. prüfte mit starken Strömen und gekühlten Pt-Elektroden nach und erhielt ein schwarzes Pulver, welches er zwecks Analyse im CO_2-Strom glühte (dabei dürfte aber das Antimon oxydiert werden). Aus seinen Analysen schließt Vf., daß es sich um eine Mischung von Sb und Oxyd handelt, daß also Sb_3O_2 aus der Literatur zu streichen ist. Er fand wechselnde Mengen von Antimontrioxyd in seinem Pulver und glaubt, daß das der Einwirkung von KOH zu verdanken ist. Vf. nimmt folgendes Schema für die Elektrolyse des Brechweinsteins ($KSbOC_4H_4O_6$) an:

Anode: $O_2, C_4H_4O_6$; $C_4H_4O_6 + KOH = C_4H_5KO_6 + O$;
Kathode: KOH, H_2, Sb.

Vf. führt noch weitere experimentelle Belege für seine Folgerungen an. *H. D.*

A. Panchaud de Bottens. Versuche über die elektrolytische Oxydation des Naphtalins[2]). — Vf. untersuchte zunächst die Zersetzungsspannung von H_2SO_4, Essigsäure usw. vor und nach dem Naphtalinzusatz, um damit Anhaltspunkte für die zweckmäßige Durchführung der Oxydation zu erhalten. Die Messungen gaben aber keine verwertbaren Resultate. Bei den praktischen Oxydationsversuchen benutzte Vf. als Anoden Pt und mit PbO_2 überzogenes Pb. Als Lösungsmittel des Naphtalins diente Aceton, Eisessig, Eisessig + Na-Acetat, Eisessig + H_2SO_4. Ferner wurden Oxydationsversuche an der freien *α-Naphtalinmonosulfosäure*, dem Na-Salz derselben, der freien β-Säure, der freien *1,2,4-Amidonaphtolmonosulfosäure* gemacht. In allen Fällen, wo überhaupt eine Oxydation eintrat, entstand als Hauptprod. eine braune, nicht definierte Substanz; daneben in kleiner Menge entweder *α-Naphtochinon* oder *Phtalsäure*, sonst keines der möglichen Oxydationsprodd. *α-Naphtochinon* bildet sich nur bei der Oxydation von Naphtalin in Aceton-Schwefelsäurelsg., und zwar in äußerst geringer Menge. Phtalsäure entsteht bei der Oxydation der α-Naphtalinmonosulfonsäure und der (1,2,4-)Aminonaphtolsulfonsäure in saurer oder alkalischer Lsg. in der Kälte wie in der Wärme; ferner bei der Oxydation des Naphtalins in Eisessig-Schwefelsäurelsg. in der Wärme; stets ist die Ausbeute sehr schlecht. Die *β-Naphtalinmonosulfonsäure* wurde überhaupt nicht merklich angegriffen. *H. D.*

Walther Löb. Über die elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstoffabrikation. I. Teil. Die Reduktion der Nitrokörper[3]). — Vf. gibt eine beachtenswerte Zusammenstellung und Besprechung der Erfahrungen, die über die elektrolytische Reduktion des *Nitrobenzols* bisher gemacht sind. *H. D.*

Walther Löb und Emil Göcke. Über die elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstoffabrikation[4]). — Hier wird im Anschluß an die im vorigen Referat erwähnte Zusammenstellung die Reduktion anderer Nitroverbb. besprochen, Homologe des *Nitrobenzols*, *Nitrophenole*, *Nitroaldehyde*, *Nitroketone*, *Nitrocarbonsäuren*. *H. D.*

---

[1]) J. pr. Chem. **68**, 372. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 673—675. — [3]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie **1**, 110—115. — [4]) Daselbst, S. 385—390.

Walther Löb und Emil Göcke. Über die elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstoffabrikation. II. Teil[1]). — Hier werden die elektrolytischen *Oxydationen* organischer Stoffe in gleicher Weise wie in den vorgenannten Arbeiten die Reduktionen besprochen. *H. D.*

Walther Löb. Über den Einfluß des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper[2]). — Vf. stellt ein Arbeitsprogramm auf. Er ist mit seinen Schülern beschäftigt, den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrolytische Reduktion von Nitroverbb. zu untersuchen. Insbesondere soll der Einfluß auf die Reduktion des *Nitrobenzols* bei gleichem Elektrodenpotential, aber mit verschiedenem Kathodenmetall untersucht werden. Anscheinend ist der Einfluß des Metalls unter diesem Umstande sehr klein. *H. D.*

H. Labhardt und R. Tschoche. Über die elektrolytische Oxydation von p-Toluylsäure[3]). — Um bei der Oxydation der Methylgruppe in organischen Stoffen Nebenrkk. auszuschließen, wurde in alkalisch-wäss. Lsg. gearbeitet, in der sich die p-Toluylsäure, $COOHC_6H_4CH_3$, leicht löst. In schwefelsaurer Lsg. treten die Nebenrkk. stark hervor. Stets traten außer Spuren von CO nur *Terephtalsäure*, $HOOCC_6H_4COOH$ und CO_2, auf. Um erstere zu bestimmen, wurde mit HCl oder H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag mit heißem W. ausgezogen. In der Elektrolysierzelle waren Anoden- und Kathodenraum gasdicht getrennt; der anodisch entwickelte O_2 wurde gemessen und mit demjenigen in einem Wassercoulometer verglichen; die Differenz ergibt die Stromprozz., die zur Oxydation der Säure verbraucht werden. Als Kathode diente eine Kupferdrahtspirale, das Anodenmaterial ist von wesentlichem Einfluß. Beim blanken Platinblech wird am meisten Säure oxydiert; Platinschwarz ist viel weniger günstig. Beim Hg wird zwar fast aller O absorbiert, aber unter Bildung von HgO, so daß auf die Toluylsäure nichts übertragen wird. Dasselbe gilt auch mehr oder weniger bei Anwendung von Au- und Ag-Anoden. Cu bleibt zwar blank, die Fl. trübt sich aber bald von suspendiertem $Cu(OH)_2$, eine Oxydation der organischen Substanz findet nur in ganz geringem Maße statt. Fe und Ni werden zwar nicht angegriffen, beeinflussen aber die Stromausbeute ungünstig. Die benutzte Lsg. hatte die Zus.: 10 g p-Toluylsäure, 12 Moll. KOH, 350 ccm W.; Stromdichte 1 Amp./qcm, Spannung 14 Volt, Temperatur 18 bis 19°; Ausbeute 30 bis 40 Proz. Vff. bestimmten den Einfluß der Konz., der Alkalität, Stromdichte und Spannung. Verdünnt man die obige Lsg., so nimmt die Ausbeute ab, bei Stromdichte 0,04 zwischen 41 und 30 Proz. Bei Stromdichte 1 ist es umgekehrt, dort stieg durch das Verdünnen die Ausbeute von 40 auf 53 Proz. Erhöhter *Alkalizusatz* erhöht die Ausbeute. Mit steigender *Stromdichte* findet ein Ansteigen der Oxydationswirkung statt bis zu 0,25 bis 0,50 Amp. pro qcm; nimmt alsdann die Dichte noch zu, so fällt die Stromausbeute wieder. Dies bezieht sich auf die gesamte Sauerstoffabsorption, ohne Rücksicht auf das Oxydationsprod. Bezieht man jedoch die Stromausbeute nur auf die Menge der gebildeten Terephtalsäure, so zeigt sich, daß um so mehr

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 1, 537—542. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 778—779. — [3]) Daselbst, S. 93—96.

von der letzteren entsteht, je geringer die Stromdichte ist; mit zunehmender Stromdichte wird die Menge der vollständig verbrannten Substanz, d. h. die CO_2-Bildung größer. Hinsichtlich des *Anodenpotentials* gilt ähnliches wie hinsichtlich der Stromdichte, die *Temperatur* hat wenig Einfluß. *H. D.*

Eduard Mies in Heidelberg. Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder deren Legierungen auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 125799][1]. — Das Bad befindet sich während der Elektrolyse unter einem Druck von 100 bis 500 atm. Dadurch wird das Poröswerden und die Bildung eines körnigen Niederschlages vermieden. Die Metalle und Legierungen erhalten hierbei ein hohes Maß von Zugfestigkeit, Dichte und Stärke. *Gthr.*

William Y. Buck in Bristol, V. St. A. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand. [D. R.-P. Nr. 126053][2]. — Die Gegenstände werden paarweise, mit den schwächer zu überziehenden Seiten einander zugekehrt, zwischen den Anoden aufgehängt. Dadurch wird auf den zugekehrten Seiten ein weniger starker Niederschlag erzielt als auf den Außenseiten. *Gthr.*

Johannes Erich Müller in Leipzig-Volkmarsdorf. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. [D. R.-P. Nr. 132228][3]. — Dem Elektrolyten werden Salze der Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer Derivate oder die Sulfonsäuren selbst zugesetzt. *Gthr.*

Hans Albert Frasch in Hamilton, Canada. Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. [D. R.-P. Nr. 131415][4]. — Die im Anodenraum sich bildende *Metallsalzlsg.* wird zur Sättigung durch mehrere gleichartige Behälter und dann in den Kathodenraum des ersten Behälters geleitet, wo sich das am wenigsten elektrisch positive Metall abscheidet. In den nachfolgenden Bädern fallen die positiveren Metalle im Verhältnis ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach aus. Hierbei wird in dem Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet, als sich in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als Metall abscheidet, so daß eine ununterbrochene Neugestaltung eines Anodenelektrolyts erzielt wird. *Gthr.*

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei-, Gold-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. [D. R.-P. Nr. 128318[5], Zusatz zum D. R.-P. Nr. 127464][6]. — Der Angriff des Kontaktmetalls (Al) wird bei den Bädern zur Abscheidung von Ag, Sn, Pb, Au, wie nach dem Hauptpatent[6], durch starke Alkalität erreicht. Die Reinerhaltung geschieht durch einen ziemlich bedeutenden Zusatz von CNK allein oder in Verb. mit Phosphaten oder Pyrophosphaten der Alkalien. *Gthr.*

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronze-Niederschlägen unter

[1]) Patentbl. 23, 54. — [2]) Daselbst, S. 101. — [3]) Daselbst, S. 1116. — [4]) Daselbst, S. 1025. — [5]) Daselbst, S. 453. — [6]) Daselbst, S. 180.

Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. [D. R.-P. Nr. 128319[1]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 127464[2]) und Nr. 128318][3]). — Das Bad erhält, wie im Hauptpatent[3]), stark alkalische Rk. und einen Zusatz von Cyanalkali in der gerade zur Reinerhaltung des Kontakts erforderlichen Menge. *Gthr.*

Wilhelm Henneberg und Hermann Pape in Hamburg. Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. [D. R.-P. Nr. 134244][4]). — Die Metalle werden aus ihren Lsgg. auf einer sich drehenden Kathode elektrolytisch niedergeschlagen, worauf der Niederschlag durch teilweises Eintauchen der Kathode in Hg ganz oder zum Teil gelöst wird. *Gthr.*

Johann Jungbluth in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung einer säurebeständigen und als Isoliermittel für elektrische Zwecke geeigneten Masse. [D. R.-P. Nr. 131545][5]). — Gepulverte und geschlämmte *Infusorienerde* wird mit Paraffin oder Erdwachs oder beiden Stoffen vermengt, bis eine breiig-flüssige Masse erhalten wird. *Gthr.*

Charles Combes und Alexandre Bigot in Paris. Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. [D. R.-P. Nr. 136273][6]). — Die Körper bestehen im wesentlichen aus *Eisenoxyd* und werden wie keramische Prodd. durch Formen und Brennen gewonnen. Geeignet ist z. B. ein Prod., das aus 68 Proz. Eisenoxyd, 25 Proz. Tonerde und 7 Proz. Kieselsäure besteht. *Elektrolytische Diaphragmen* aus dieser Mischung sind gegen chemische Einw. sehr widerstandsfähig. *Gthr.*

Löslichkeit.

A. Meusser. Metallchlorate. Studien über die Löslichkeit der Salze. X.[7]) — Es werden einige Metallchlorate in verschiedenen Hydratformen dargestellt: Di-, Tetra- und Hexahydrate vom Mg-, Zn-, Co-, Ni-Chlorat, ein Dihydrat von Cd-Chlorat, ein Tetrahydrat vom Cu-Chlorat. Die Löslichkeiten dieser Salze in W. werden für eine Reihe von Temperaturen bestimmt und die so erhaltenen Kurven miteinander verglichen. Während das Cd- und das Cu-Salz ein abweichendes Verhalten zeigen, verhalten sich die Hexahydrate der übrigen Salze einerseits, die Tetrahydrate derselben andererseits ähnlich. Eine Reihenfolge der Löslichkeiten nach dem elektrochemischen Charakter des Metalls, wie es bei den Nitraten gefunden wurde, konnte nicht beobachtet werden. Eine der Spannungsreihe analoge Folge tritt aber auf, wenn die Kurven nach rückwärts in niedere Temperaturgebiete verfolgt werden. Die Löslichkeit der Chlorate ist durchweg größer als die der Nitrate. *Ba.*

John S. Lumsden. Löslichkeiten von Calciumsalzen von Säuren der Essigsäurereihe[8]). — Mit Rücksicht auf die Anomalie, daß manche Ca-Salze mit steigender Temperatur unlöslicher werden, wird eine genaue Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von fettsauren Ca-Salzen

---

[1]) Patentbl. 23, 453. — [2]) Daselbst, S. 180. — [3]) Daselbst, S. 453; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Patentbl. 23, 1562. — [5]) Daselbst, S. 1042. — [6]) Daselbst, S. 1713. — [7]) Ber. 35, 1414—1424. — [8]) Chem. Soc. J. 81, 350—362.

angestellt. Die Filtration von dem Bodenkörper wird in geschlossenem Gefäß innerhalb des Thermostaten vorgenommen. Die Analyse der Lsgg. geschieht durch Überführung in $CaSO_4$ mittels konz. H_2SO_4. Untersucht wurden Ca-Formiat, Ca-Acetat (mit 1 und 2 H_2O), Ca-Propionat (mit 1 H_2O), Ca-Butyrat (mit 1 H_2O), Ca-Valerat (mit 1 H_2O), Ca-Isobutyrat (mit 5 und 1 H_2O), Ca-Isovalerat (mit 3 und 1 H_2O), Ca-Hexoat, -Heptoat, -Octoat, -Nonoat (mit 1 H_2O). Folgendes ergibt der Vergleich der Kurven: Ca-Formiat, das einzige anhydrische Salz, zeigt langsam ansteigende Kurve. Alle anderen Salze zeigen zuerst absteigende Richtung, erreichen ein Minimum und steigen dann wieder an. Die Löslichkeit, für verschiedene Salze verglichen, steigt innerhalb der Säurereihe bis zum Propionat an und fällt dann mit zunehmender C-Atomzahl. Die Salze der Isosäuren sind löslicher als die entsprechenden der normalen. Daß die Löslichkeitskurven in der vorher beschriebenen Weise zur Temperaturachse konvex sind, kann als die normale Form der Löslichkeitskurven betrachtet werden. *Ba.*

G. Bodländer und R. Fittig. Das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung. II[1]). — Über die Frage, welche Verb. von NH_3 mit AgCl in Lsgg. von Chlorsilber in Ammoniak besteht, können Löslichkeitsbestimmungen in NH_3 verschiedener Konz. keinen Aufschluß geben, sondern nur darüber, ob eine Verb. der allgemeinen Formel $(AgCl)_m . (m + 1) NH_3$ in Lsg. vorliegt. Dieses letztere wird experimentell bis zu mäßigen NH_3-Konzz. bestätigt. Die erste Frage kann durch Löslichkeitsbestimmungen von AgCl in Ammoniak, welches wechselnde Mengen von Cl-Ionen enthält, entschieden werden. Je nachdem die Formel $AgCl . 2 NH_3$ oder $(AgCl)_2 . 3 NH_3$ richtig ist, muß die AgCl-Konz. der ersten oder zweiten Potenz der Cl-Ionen umgekehrt proportional sein. Löslichkeitsbestimmungen von AgCl in Ammoniak bei Ggw. von KCl ergeben, daß die Formel des gelösten Chlorsilberammoniaks $AgCl . 2 NH_3$ sein muß. Die Annahme, daß Ag und nicht Cl ein Bestandteil des komplexen Ions ist, konnte durch Löslichkeitsbestimmungen von AgCl in Ammoniak bei Ggw. von $AgNO_3$ bestätigt werden. Aus der Löslichkeit von AgCl und AgBr in Ammoniak und von AgCl in W. kann die Löslichkeit von AgBr in W. berechnet werden. Die gute Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Werte liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit obiger Formel. Dasselbe Resultat ergeben noch Messungen an Konzentrationsketten von AgCl-Lsgg. in Ammoniak bei gleichem Ag- und wechselndem NH_3-Gehalt, bzw. bei gleichem NH_3- und wechselndem Ag-Gehalt. Die Dissoziations-K. des Komplexions $Ag(NH_3)_2$ wird berechnet und als sehr klein erkannt. Der Existenz der Ionen $Ag(NH_3)_2$ in Lsg. entspricht es, daß von den bekannten festen NH_3-Additionsprodd. der Ag-Salze die meisten auf 1 Atom Ag 2 Moll. NH_3 enthalten, wie eine Zusammenstellung zeigt. *Ba.*

James Locke. Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. IV. Die Löslichkeit der Doppelsulfate der Formel $M^I_2M''(SO_4)_2 . 6 H_2O$[2]). — Die Löslichkeit der isomorphen Doppelsulfate obiger Formel wird untersucht, um den Einfluß der Atomgeww.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 597—612. — [2]) Amer. Chem. J. 27, 455—481.

der einzelnen Metalle festzustellen. Es ergibt sich: 1. Die Verbb. von Metallen derselben Familie des periodischen Systems folgen nicht derselben oder der umgekehrten Reihe wie die Atomgeww. 2. Zwischen den Löslichkeiten der Salze der im System „benachbarten“ Metalle Mn und Cu kann keine Beziehung gefunden werden. 3. Die Löslichkeit der Thalliumsalze steht nicht in Einklang mit dem Atomgew. des Elementes und seiner Stellung im System, welche von derjenigen der Alkalimetalle weit entfernt ist. 4. Der Einfluß eines jeden Alkalimetalles und ebenso auch eines jeden zweiwertigen Metalles auf die Löslichkeit seiner Verbb. ist ein spez. und wird durch alle Verbb. derselben Reihe beibehalten; er ist völlig unabhängig von dem Atomgew. und der Stellung des Metalls im periodischen System. Während also die Löslichkeiten weder den Atomgeww. der Elemente noch den Mol.-Geww. der Verbb. entsprechen, stehen sie doch in einfacher, mathematischer Beziehung zueinander, und es kann die Löslichkeit einer jeden Verb. aus den Konstanten, welche den spez. Einfluß der beiden in ihr enthaltenen Metalle darstellen, berechnet werden. — Es folgen Betrachtungen über die Ähnlichkeit in dem Verhalten der hier betrachteten Salzreihe mit dem der Alaune. *Ba.*

C. Pomeranz. Über die Löslichkeit der Salze optisch-aktiver einbasischer Säuren [1]). — Die Löslichkeit eines Gemenges von d- und l-Silbersalz ist nicht einfach das Doppelte der Löslichkeit der einen aktiven Komponente, weil die Ag-Ionen des einen Salzes die gleichen Ionen des anderen nach bekannten Gesetzen beeinflussen. Unter Berücksichtigung der Dissoziation, die der eines äquivalenten $AgNO_3$-Salzes gleichgesetzt werden kann, wird die Formel berechnet: $L = l\,[2\,(1-\alpha) + \sqrt{2}\,\alpha]$, wo L die Löslichkeit des Salzgemenges, l die Löslichkeit des l- bzw. d-Salzes, α der Dissoziationsgrad ist. Die Formel wird an der Löslichkeit der Ag-Salze der Valeriansäure bestätigt. *Ba.*

Alexander Findlay. Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen [2]). — In Analogie zu einer von Ramsay und Young [3]) abgeleiteten Formel, welche die Berechnung der Dampfdruckkurve eines Stoffes aus zwei Druckwerten desselben und der Druckkurve eines anderen Stoffes gestattet, wird eine entsprechende Beziehung für die Löslichkeiten geprüft. Die Formel lautet: $R = R' + c\,(t' - t)$, wo R und R' die Verhältnisse der Temperaturen, bei denen zwei Stoffe gleiche Löslichkeiten haben, c eine Konstante von geringer Größe, t' und t die Temperaturen sind, bei welchen einer der beiden Stoffe die zwei fraglichen Löslichkeitswerte besitzt. Die Gültigkeit der Formel wird an zahlreichen Beispielen bestätigt, unabhängig davon, ob die Stoffe ionisiert sind oder nicht, ob sie positive oder negative Lösungswärme besitzen. Ganz entsprechend wird die Beziehung auf die Temperaturkurven der Gleichgewichtskonstanten chemischer Rkk. angewendet; als Beispiel dient die Kondensation des Acetons und der HJ-Zerfall. Ein

[1]) Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 551—553. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 28—36; Lond. R. Soc. Proc. **69**, 471—478. — [3]) Phil. Mag. **21**, 33; JB. f. 1886, S. 197.

theoretischer Zusammenhang mit der thermodynamischen Formel van 't Hoffs wird angedeutet. — Es kann die latente Verdampfungswärme eines Stoffes aus der eines anderen innerhalb gewisser Grenzen berechnet werden, mit Hilfe der Formel $L_1 = L_2 T_2^x$, wo L_1 die bekannte Verdampfungswärme bei der Temperatur T_1 für den ersten Stoff, L_2 die Verdampfungswärme des zweiten Stoffes bei der Temperatur T_2, bei welcher die Dampfdrucke der Stoffe gleich sind, x eine Konstante ist. Die Formel ist empirisch, die Übereinstimmung mit den Experimenten meist sehr gut. *Ba.*

Alexander Findlay. Nachtrag zu meiner Abhandlung: Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten[1]). — Vf. teilt mit, daß und weshalb er von seiner früher[2]) geäußerten Ansicht zurückgekommen ist, daß die Analogie seiner Beziehung zwischen Löslichkeitskurven mit Ramsays und Youngs Beziehung zwischen Dampfdruckkurven der Ausdruck einer allgemeinen physikalischen Eigenschaft ist. *Ba.*

John S. Lumsden. Das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen[3]). — Für den Lösungsvorgang sind nach der Auffassung des Vf. drei Einflüsse maßgebend, die thermische Energie der Moll. des festen Körpers und die Einw. der Fl. auf den festen Körper, beides Wirkungen, welche die Auflösung befördern, schließlich der osmotische Druck der gelösten Moll., welcher sich der Auflösung widersetzt. Es kann angenommen werden, daß thermische Energie und osmotischer Druck mit steigender Temperatur wachsen, die Affinität zwischen Fl. und festem Körper mit steigender Temperatur abnimmt. Wenn man hiernach vermutungsweise die Temperaturkurven der drei Einflüsse zeichnet, so ergibt sich, daß alle zur Temperaturachse konvexen Löslichkeitskurven bis zum Grenzfall der geraden Linie möglich wären, aber nie eine konkave Kurve. — Die Beziehung zwischen dem Zeichen der Lösungswärme und der Richtung der Löslichkeitskurve gilt nur für die Lösungswärme beim Auflösen in nahezu gesättigter Lsg.; auch bei aufsteigender Löslichkeitskurve veranlaßt das Auflösen des festen Körpers in *verd.* Lsg. Entw. von Wärme. — Wenn die Löslichkeitskurve konvex ist und die Lösungswärme mit steigender Temperatur von positiven zu negativen Werten übergeht, so muß, abgesehen von Volumänderungen, der Einfluß des Druckes in verschiedenen Teilen der Kurve verschieden sein. — In allen Fällen, in denen konkave Löslichkeitskurven ohne Knick gefunden wurden, scheint es, daß ein Umwandlungspunkt übersehen worden ist. Die konvexe Form muß als der normale Fall betrachtet werden. *Ba.*

J. Alfred Wanklyn. Über die physikalischen Eigenschaften der Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten[4]). — Vf. mißt die Diffusionsgeschwindigkeit von Ammoniakgas, das er durch seine gesättigte wäss. Lösung in darunter geschichtetes W. diffundieren läßt. *Wö.*

V. Rothmund und N. T. M. Wilsmore. Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung[5]). — Es wird thermodynamisch bewiesen,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 110—112. — [2]) Siehe vorangehendes Ref. — [3]) Chem. Soc. J. 81, 363—372. — [4]) Phil. Mag. [6] 3, 498—499; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1315. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 611—628; vgl. auch JB. f. 1901, S. 131.

daß, wenn die Löslichkeit eines Stoffes *A* durch Zusatz von *B* vermindert wird, auch umgekehrt die Löslichkeit von *B* durch Zusatz von *A* vermindert werden muß. Nur unter dieser Bedingung nämlich wird die Summe der bei einem isothermen Kreisprozeß geleisteten Arbeiten gleich 0. Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung wird durch Versuche mit Phenol und Essigsäure als Nichtelektrolyten einerseits und verschiedenen Salzen andererseits bestätigt. Die Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen durch Nichtelektrolyte erwies sich der Konz. annähernd proportional. Auch die Beeinflussung des Teilungskoëffizienten des Phenols zwischen W. und Bzl. und der Essigsäure zwischen W. und Chlf. durch Elektrolyte wurde untersucht und war ebenfalls der Konz. ungefähr proportional. *Ba.*

Charles J. J. Fox. Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen [1]). — Es wurde ein App. konstruiert, welcher die Löslichkeit und gleichzeitig die Leitfähigkeit zu messen gestattet. SO_2 löst sich in Lsgg. von Jodiden und Rhodaniden viel leichter als in reinem W.; ebenso erhöhen NH_4Br, KBr, NaBr, NH_4Cl, KCl, NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, es erniedrigen dagegen NaCl, Na_2SO_4, $CdBr_2$, $CaCl_2$, $CdSO_4$ die Löslichkeit. Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge Sulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid, Rhodanid, Jodid für die Anionen, Cd, Na, K, NH_4 für die Kationen zu. Aus dem Vergleich der Löslichkeiten bei 25 und 35° ergibt sich kein Temperaturkoëffizient für die Sulfate, bei allen anderen Salzen Erhöhung oder Erniedrigung. Demnach bilden alle Salze Komplexe, mit Ausnahme der Sulfate, welche keine Wärmetönung aufweisen. Der Absorptionskoëffizient ist der Konz. des SO_2 und der Salzkonz. proportional, d. h. nach dem Massenwirkungsgesetze haben die gebildeten Komplexsalze Formeln vom Typus $MX.SO_2$. Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die Annahme der Komplexbildung, weil alle Salze, mit Ausnahme der Sulfate, bei höheren Konzz. des Salzes Leitfähigkeitsverminderungen erfahren, was auf die Bildung langsamer wandernder Komplexanionen zurückgeführt werden kann. Durch Leiten von SO_2 über die angefeuchteten Salze wurde die Komplexverb. in festem Zustande dargestellt, und zwar nach der Analyse Verbb. von der Formel $K(JSO_2)$, $K(BrSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K(CNS.SO_2)$. Da KNO_3 keine Gewichtszunahme erfuhr, kann geschlossen werden, daß es einen 700 mm übersteigenden SO_2-Partialdruck bei gewöhnlicher Temperatur besitzt. *Ba.*

R. Abegg und H. Riesenfeld. Über das Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdrucks. I [2]). — Die Untersuchung beschäftigt sich mit der Löslichkeitsbeeinflussung von NH_3 durch Salze, mit welchen es keine Komplexverbb. bildet. Zur Bestimmung des NH_3-Partialdruckes der Lsgg. wird eine voltametrisch bestimmte Knallgasmenge in einem besonderen Sättigungsgefäß durch die Lsg. geleitet und dann in ein Gefäß mit Säure übergeführt, an deren Leitfähigkeitsänderung die Menge des eingetretenen NH_3 erkannt wird. Es ergibt sich, daß der Partialdruck des NH_3 sowohl in W. wie in Salzlsgg. zwischen 0,5 und 1,0-n sehr nahe dem Henryschen Gesetz gehorcht. Die Änderung des Druckes hängt meist linear von der Salzkonz.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 458—482. — [2]) Daselbst 40, 84—108.

ab. Die Konz.-Rechnung von NH_3 und dem Salz nach dem Mol.-Verhältnis statt nach dem Vol. ergibt keine einfacheren Gesetzmäßigkeiten. Die Beeinflussung der NH_3-Drucke durch äquivalente Mengen verschiedener Alkalisalze ergibt, nach ihrer Größe geordnet, eine ziemlich scharfe Trennung der Salze in zwei Gruppen. Die schwächer wirksamen Salze sind ausschließlich solche mit einwertigem Anion, stärker wirken alle mehrwertigen Anionen; von den einwertigen gehören hierher: OH', F', BO_2', CH_3COO', $HCOO'$, ClO_3', BrO_3', JO_3'. Die Wirkung auf den NH_3-Druck scheint in nahem Zusammenhang mit der Hydratisierungstendenz der Anionen zu stehen, derart, daß große Neigung zur Hydratation den NH_3-Druck stark erhöht. Der Vergleich von verschiedenen Salzpaaren mit gleichen Anionen oder Kationen ergibt, daß ihre Wirkung auf den NH_3-Druck ungefähr additiv ist, derart, daß sie ansteigt in gleichen Salzen von Li zu NH_4, Na, K und von J zu Br, Cl, OH. Der von Konowalow aufgestellte Satz, daß die Salze in ihrer Wirkung auf NH_3 additiv die Eigenschaften der freien Basen und Säuren zeigen, wurde nicht bestätigt. Aus den Dampfdrucken werden die relativen Löslichkeitserniedrigungen des NH_3 durch Salzzusätze berechnet. Je nachdem Übereinstimmung mit den analogen Beeinflussungen anderer gelöster Stoffe durch Salze nachgewiesen wird oder nicht, kann man die Beeinflussung als eine physikalische oder chemische Wirkung betrachten. Beide Wirkungen werden beobachtet. Die chemische scheint analog der Kationenkomplexbildung in einer Bildung NH_3-komplexer Anionen zu bestehen, deren Grad mit fallender Elektroaffinität, wie bei den Kationen, zunimmt. Aus dem Vorhandensein von Temperaturkoëffizienten der relativen Löslichkeitserniedrigung ergibt sich das Vorhandensein einer Wärmetönung, also chemischer Einw. zwischen NH_3 und Salz. *Ba.*

Frederick William Skirrow. Über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen[1]). — Es wird die Löslichkeit des CO in ihrer Abhängigkeit von der Konz. verschiedener organischer Substanzen in den Lösungsmitteln Aceton, Toluol, Bzl., Essigsäure untersucht. Die Reihenfolge der Kurven und auch ihr allgemeiner Habitus ist in den verschiedenen Lösungsmitteln gleich. Bei Untersuchung der CO-Löslichkeit in Gemischen flüchtiger organischer Fll., deren Dampfdruckkurven Maxima oder Minima aufweisen, wurden meist geradlinige Löslichkeitskurven gefunden; es scheint also kein Zusammenhang zwischen Gaslöslichkeit und Dampfdruck zu bestehen. Dagegen zeigten sich Abweichungen vom additiven Schema in Zusammenhang mit entsprechenden Abweichungen in den Oberflächenspannungen, derart, daß, wenn die Oberflächenspannung ein Minimum zeigt, die Gaslöslichkeit ein Maximum aufweist. *Ba.*

G. Quincke. Über die Klärung trüber Lösungen[2]). — Trübe Lsgg. entstehen dadurch, daß Teile trübender Substanz, Mastix, Ton, Kaolin, Eiweiß, Silber, lange Zeit schweben bleiben. Zusatz von Säure oder Salzlsg. bewirkt Klärung dadurch, daß die kleinen Teile zu größeren Flocken vereinigt werden. Bei der Flockenbildung werden die schwebenden Teile von einer dünnen Schicht der klärenden Fl. umgeben, dabei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 139—160. — [2]) Ann. Phys. [4] 7, 57—96.

entsteht eine Wirbelbewegung in der Umgebung, die die Teilchen vereinigt und nach der Wand treibt. Während des Ansetzens an die Wand wird sie mit einer ölartigen Schicht überzogen. Diejenige Menge klärender Substanz, die noch gerade flockenbildend wirkt, entspricht dem Bodländerschen Schwellenwert. Elektrolyte sowohl als auch Nichtelektrolyte können klärend wirken. Ihre klärende Wirkung ist abhängig von der trübenden Substanz selbst und ihrer Konz. Das *Licht* hat verschiedene Wirkung auf das Ansetzen der Flocken an die Gefäßwand. Sie können positiv oder negativ *photodrom* sein. Die Glasversilberung auf chemischem Wege ist ein Vorgang der Klärung trüber Lsgg. Hier wandern die aus den trübenden Teilchen gebildeten Flocken dem Lichte zu an die Glaswand, sie zeigen also positive Photodromie. Die Haltbarkeit trüber Lsgg. hängt ab von hydrodynamischen Kräften, die beim langsamen Herabsinken der Teilchen auftreten. Sie wird größer, wenn die Luftmenge, die an jedem Teilchen haftet, zunimmt. *Be.*

R. Zsigmondy. Über kolloidale Lösungen[1]. — Vf. hat gemeinschaftlich mit H. Siedentopf ein Verfahren zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen ausgearbeitet; er gibt, ohne auf die Technik einzugehen, die Mitteilung einiger Beobachtungen. In den Rubingläsern, deren Goldteilchen gesehen werden, wirkt das Gold erst bei weitgehender Zerteilung als färbender Körper. In Fll. sind die Teilchen in Bewegung, deren Lebhaftigkeit mit der Kleinheit der Teilchen wächst. Es werden in einer Lsg. Teilchen von sehr verschiedener Größe gesehen. — Manche Kolloide haben die Eigenschaft, den Farbenumschlag, den Elektrolytzusätze im kolloidalen Golde hervorrufen, zu verhindern. Die Menge eines Kolloids, welche nötig ist, um diese Wirkung hervorzurufen, ist eine für das zugesetzte Kolloid charakteristische Größe, die z. B. zur Unterscheidung verschiedener Albumine dienen könnte. *Ba.*

P. D. Zacharias. Über den Zustand und die Eigenschaften der Kolloide[2]. — Nachdem Vf. die gegenwärtigen Anschauungen über die physikalischen Eigenschaften und die Struktur der Kolloide besprochen hat, geht er zu den Gesetzen der Absorption von Farbstoffen durch Kolloide über. Für diesen Vorgang gilt nicht das Henrysche Gesetz, sondern eine Beziehung $\frac{c}{c_1^{\nu}} = \alpha$, wo ν Werte wie 2, 2,7, 3 hat. Man braucht nicht anzunehmen, daß die Farbstoffe im Kolloid dissoziiert oder im W. assoziiert sind, sondern man kann annehmen, daß der Diffusionswiderstand mit der Konz. veränderlich ist. Es werden dann die bei der Auflösung und Gerinnung der Kolloide auftretenden Erscheinungen beschrieben. *Ba.*

Wolfgang Pauli und Peter Rona. Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. I. Mitteilung. Verhalten der Gelatine[3]. — Es wird der Einfluß von $(NH_4)_2SO_4$, Na-Acetat, NaCl, NH_4Cl auf Erstarrungsp. und Smp. von 5, 10, 15 %iger Gelatine untersucht. Die Änderung der Gelatinekonz. hat auf die Gruppierung der Salze hinsichtlich der Erhöhung und Erniedrigung von Erstarrungsp.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 684—687. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 468—484. — [3]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 2, 1—41.

und Smp. keinen Einfluß. Die Wirkung des Kations tritt gegenüber der des Anions bei allen Gelatinekonzz. zurück. Die Verschiebungen der Erstarrpunktskurven von Salzgelatinen durch Variation des Gelatinegehalts erfolgen annähernd in Maß und Richtung wie bei reiner Gelatine. Der Salzgehalt wirkt auf Erstarrp. und Smp. in gleichem Sinne. Die Form der Smp.-Kurven für zunehmenden Gelatine- und konstanten Salzgehalt zeigen allgemeine Ähnlichkeiten in der Form. Es wurde nun die Wirkung von zahlreichen, nach verschiedenen Prinzipien gebildeten binären Gemischen von Kristalloiden auf den Gelatinierprozeß untersucht. Es zeigt sich, daß die beiden gemischten Stoffe unabhängig voneinander wirken, es entsteht die algebraische Summe der Einzelwirkungen. Ein Einfluß der Dissoziationsänderung durch Kombination gleichioniger Salze wurde nicht nachgewiesen. Der Fällungsvorgang der Gelatine ist dagegen stark von der Dissoziation des Elektrolyten abhängig. Zusatz von Harnstoff beeinträchtigt die fällende Wirkung von Elektrolyten, Rohrzucker und Dextrose wirken schwächer. Es gelingt, das Auftreten von zwei getrennten Schichten bei der Gelatinefällung zu zeigen; auf diese Schichten ist die Phasenregel anwendbar. *Ba.*

Wolfgang Pauli. Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. II. Mitteilung. Verhalten der Eiweißkörper gegen Elektrolyte[1]). — Vf. untersucht die durch Salze der Alkalimetalle und des Mg hervorgerufenen Fällungen im Eierklar, welche sich von den durch Schwermetalle bewirkten durch Reversibilität auszeichnen. Der fällende Einfluß erweist sich als aus Anion und Kation additiv zusammengesetzt. Auch bei der Kombination mehrerer fällender Elektrolyte entspricht der Gesamteffekt der Summe der Ionenwirkungen. Scheinbare Abweichungen von dieser Regel werden aufgeklärt. Die Wirkungen der beiden Ionen werden nicht als gleichsinnig, sondern als antagonistisch betrachtet, und zwar wird angenommen, daß die Kationen fällende, die Anionen die Fällung hemmende Faktoren sind. *Ba.*

Wolfgang Pauli. Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebenden Substanz[2]). — Zusammenfassender Vortrag über einige allgemeine Ergebnisse fortgesetzter Untersuchungen über die physikalischen Zustandsänderungen der Kolloide. *Ba.*

Wilhelm Biltz. Über kolloidale Hydroxyde[3]). — Zur Darst. der Hydroxyde werden Nitratlsgg. in einen Dialysator gebracht und so lange der Dialyse unterworfen, bis das Außenwasser keine HNO_3-Rk. mehr zeigt. Für die Wahl der Nitrate war die Erfahrung maßgebend, daß Nitration besonders schwach gelatinierend wirkt. Als Nachteil der Methode wird bezeichnet, daß die Kolloide besonders in konz. Lsgg. nie absolut frei von Nitraten sind. Es werden die Hydrosole von Chromihydroxyd, Eisenhydroxyd, Stannihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Wismuthydroxyd, Cerihydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkoniumhydroxyd dargestellt. Mit den kolloidalen Lsgg. werden unter Anwendung verschiedener Elektrolyte Ausflockungsversuche gemacht und die Beständigkeit der Lsgg. wird verglichen. Die Zsigmondysche Goldzahl, welche das Vermögen einer Kolloidlsg. ausdrückt, die Gelatinierung von

[1]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 225—246. — [2]) Naturw. Rundsch. 17, 313—316, 325—327, 337—339. — [3]) Ber. 35, 4431—4438.

Goldlsg. durch HCl zu verhindern, wird für Zirkoniumhydroxydhydrosol zu 0,05 gefunden. *Ba.*

C. A. Lobry de Bruyn. Unlösliche anorganische Körper in kolloidaler Lösung[1]). — Vf. hat früher gezeigt, daß, wenn man die durch chemischen Umsatz erfolgende Bildung eines unl. Stoffes anstatt in W. in Gelatine vor sich gehen läßt, die sichtbare Fällung ausbleiben kann. Das Kolloid hindert die Teilchen der unl. Substanz, zu größeren Komplexen zusammenzutreten; dieselbe bleibt kolloidal gelöst. Es zeigt sich nun, daß in konz. Lsg. auch in einem Kristalloid, wie Rohrzucker, eine ähnliche Erscheinung wie bei Gelatine beobachtet werden kann. Wenn man die Fällung von Ag_2CrO_4, AgCl, Schwefel in konz. Zuckerlsg. vornimmt, so tritt anfänglich nur Opalescenz und erst später sichtbare Trübung auf. *Ba.*

A. Gutbier. Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide[2]). — Vf. berichtet über weitere Erfolge, die er mit seinem Verfahren zur Darst. von Metallhydrosolen durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphoriger Säure hatte. 1. Gold. Es wird sowohl das blaue wie das rote Hydrosol gewonnen. Es wird auch eine grüne Lsg. erhalten, aber es konnte nicht nachgewiesen werden, ob hier eine dritte Modifikation vorliegt oder ob es sich um eine kombinierte Farbwirkung des blauen Sols mit unzersetzter gelber Lsg. handelte. 2. Silber. Es werden grüne Lsgg. erhalten, die beim Eindunsten ein Gemenge von Hydrogel und festem Hydrosol bilden. Durch Reduktion mit $OH.NH_2.HCl$ wird hier anfänglich AgCl-Hydrosol erhalten, das sich direkt in metallisches Silber verwandelt, ohne daß es gelingt, das Ag-Hydrosol zu isolieren. 3. Platin. Dieses Hydrosol kann nur mit Hydrazin, nicht mit den beiden anderen Stoffen gewonnen werden und stellt eine schwarze bis braune Flüssigkeit dar. 4. Quecksilber. Hier gelang es nur in zwei Fällen, Hydrosolbildung zu beobachten. Es findet sehr schnell Übergang in das Gel statt. 5. Auch beim Kupfer zeigten sich erhebliche Schwierigkeiten. Die besten Erfolge wurden mit unterphosphoriger Säure und $CuSO_4$, ferner mit Hydrazinhydrat und ammoniakalischer Kupfersalzlsg. erzielt. *Ba.*

W. R. Withney und S. E. Ober. Über die Ausfällung der Kolloide durch Elektrolyte[3]). — Wenn eine kolloidale Schwefelarsenlsg. mit $BaCl_2$ koaguliert wird, dann läßt sich im Gel Ba nachweisen, während die Fl. freie Säure enthält. Cl findet sich in dem Niederschlage nicht in nachweisbarer Menge. Die vom Kolloid festgehaltene Menge Ba ist von der Konz. der Lsg. unabhängig und der Menge des Sulfids proportional. Das Ba des Niederschlages geht beim Stehen desselben in NH_4Cl-Lsg. in diese Lsg. größtenteils über. Die chemische Einw. des Kolloids auf den Elektrolyten ist als eine Hydrolyse zu betrachten. Durch Vergleich des Verhaltens verschiedener Elektrolyte wurde festgestellt, daß verschiedene Metalle in den kolloidalen Niederschlag im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalente eingehen. *Ba.*

L. Vanino. Über Baryumsulfat als Reagens auf kolloidale Metalllösungen[4]). — Vf. empfiehlt, zur Unterscheidung von echten und kol-

[1]) Ber. 35, 3079—3082. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 347—356. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 630—634. — [4]) Ber. 35, 662—663.

loidalen Lsgg. mit Baryumsulfat zu versetzen. Während Fuchsin- und Gentianinlsgg. ihre Farbe beibehielten, riß das Baryumsulfat kolloidal gelöstes Gold, Silber oder Schwefelarsen beim Absetzen mit nieder. *Ba.*

Walter Flemming. Über die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure [1]). — Die kolloidale SiO_2 wird durch Einw. von HCl auf Wasserglas dargestellt. Zur Messung der Gerinnungsgeschwindigkeit werden zwei Apparate konstruiert, von denen der eine das Aufhören des Abtropfens aus einem Trichter registriert, während der andere durch einen Wecker den Zeitpunkt anzeigt, an welchem ein Luftstrom die Lsg. nicht mehr zu passieren vermag. Von Katalysatoren wurden quantitativ erforscht das OH-Ion und das H-Ion. Ersteres wirkt auf die Erstarrung mit abnehmender Konz. erst beschleunigend, dann verzögernd; letzteres gerade umgekehrt, erst verzögernd und dann beschleunigend. Die Erstarrungsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Konz. der SiO_2 und mit zunehmender Temperatur. Das Erstarren geht bei Anwendung von HCl rascher als bei H_2SO_4 von gleichem Titer vor sich. *Ba.*

Léon Fredericq. Über die molekulare Konzentration von Lösungen von Eiweiß und Salzen [2]). — Vf. bestimmt die Gefrierpunktserniedrigung in Mischungen von Eiweißlsgg. und Lsgg. von NaCl, $NaNO_3$, Harnstoff, dann in nach demselben Verhältnis hergestellten Mischungen von W. und Salzlsgg. Es ergibt sich, daß die Erniedrigung im ersten Fall nicht dem Gesamtvol. der Lsgg., sondern einem kleineren entspricht, und zwar entspricht der Unterschied ungefähr dem durch die Eiweißmoll. eingenommenen Vol. Zum Schluß kommt Vf. auf die Schwierigkeiten zu sprechen, die sich aus den beiden verschiedenen Konz.-Angaben von Arrhenius und Raoult für die Molekelzählung ergeben. *Ba.*

E. Jordis. Ein neuer Dialysator [3]). — Vf. konstruierte einen Dialysator, indem er Holzringe von 3 cm Breite, 15 cm innerem Durchmesser und 2 bis 3 cm Dicke mit verd. HCl und verd. Lauge in geeigneter Weise auskochte und trocknete, darauf in Hartparaffin kochte, bis keine Blasen mehr entwichen und mit einer Schicht Paraffin überzog. Die Ringe sind mit zwei Bohrungen versehen für Zu- und Ableitung der Fll. Eine Anzahl von Ringen werden auf beiden Seiten mit nassem Pergamentpapier überzogen und die so hergestellten Kammern auf ihre Dichtigkeit geprüft. Kleine Poren werden nach dem Trocknen mit Hühnereiweiß gedichtet. Diese Kammern werden abwechselnd zwischen unbespannte Ringe gesetzt und das Ganze durch einen Klemmapp. zusammengezogen, nachdem zwischen die einzelnen Ringe eine Gummidichtung von 2 mm Stärke eingelegt ist. Man füllt nun gleichzeitig destilliertes W. und die zu behandelnde Fl. in abwechselnde Kammern ein und stellt den Abfluß so ein, daß in etwa 12 Stunden etwa 10 Liter durchgelaufen sind, wodurch eine gute und schnelle Dialyse erzielt wird. Die Anzahl der Kammern und ihre Größe kann beliebig groß gewählt werden. Der App. ist von Dr. Bender und Dr. Hobein in München zu beziehen. *B.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 427—457. — [2]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 437—444. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 675—678.

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

J. H. van 't Hoff. Die Phasenlehre [1]). — Zusammenfassender Vortrag. Die Anwendung der Phasenregel wird besonders an Salzlösungen erläutert. Die optisch-aktiven Verbb. bilden eine Ausnahme von der Regel; bei ihnen findet sich eine Phase zu viel. So ist z. B. ein aus einem Bestandteil aufgebautes dreiphasiges System, bestehend aus rechts- und linksdrehender Modifikation und Dampf, bei einer Reihe von Temperaturen beständig. Der Grund scheint darin zu liegen, daß die Phasenregel eine thermodynamische Konsequenz ist und optische Antipoden vom thermodynamischen Standpunkte aus identisch sind. *Ba.*

S. E. Trevor. Die Nomenklatur der Varianz [2]). — Vf. empfiehlt, die sich durch Anwendung des Ausdrucks $n + 2 - r$ (n = Komponenten, r = Phasen) auf ein System ergebende Zahl die Varianz (variance) dieses Systems zu nennen oder auch der Größe der Varianz entsprechend das System invariant, univariant, bivariant, multivariant zu nennen. *Ba.*

S. E. Trevor. Eine Ableitung der Phasenregel [3]). — Es wird zuerst für ein System, in dem alle vorkommenden Stoffe unabhängige Bestandteile sind, dann für den allgemeinen Fall eine Ableitung der Phasenregel gegeben, welche sich von den früheren Beweisen hauptsächlich durch Form und Nomenklatur unterscheidet. *Ba.*

Paul Saurel. Über die Stabilität des Gleichgewichts von univarianten Systemen [4]). — Vf. gibt einen neuen Beweis von zwei Theoremen, welche den labilen Teil einer Kurve von dem stabilen zu unterscheiden gestatten. *Ba.*

Paul Saurel. Über die Fundamentalgleichungen des Multipelpunktes [5]). — Vf. bringt Rieckes Gleichungen des Multipelpunktes in eine einfachere, mathematische Form. *Ba.*

Paul Saurel. Über indifferente Punkte [6]). — Rein theoretische Arbeit. *Ba.*

Paul Saurel. Über den Tripelpunkt [7]). — Es werden zwei neue Methoden zur Klassifizierung von Tripelpunkten gegeben. *Ba.*

Paul Saurel. Über ein Theorem von Tammann [8]). — Verallgemeinerung eines geometrischen Theorems von Tammann. *Ba.*

Paul Saurel. Über die Verschiebung des Gleichgewichts [9]). — Theoretische Arbeit. *Ba.*

A. W. Browne. Synthetische Analyse in ternären Systemen [10]). — Es werden Anwendungen der von Bancroft [11]) empfohlenen Methode zur Bestimmung der Zus. fester Phasen gemacht, die sich aus ternären Systemen abscheiden. Es werden drei Fälle betrachtet: 1. Die feste Phase ist eine reine Komponente, 2. sie ist eine binäre Verb. von Komponenten, 3. sie ist eine binäre feste Lsg. Die graphische Darst. wird

---

[1]) Ber. 35, 4252—4264; Chemikerzeit. 26, 1171—1172. — [2]) J. physic. Chemistry 6, 136—137. — [3]) Daselbst, S. 185—192. — [4]) Daselbst, S. 257—260. — [5]) Daselbst, S. 261—264. — [6]) Daselbst, S. 313—320. — [7]) Daselbst, S. 399—409. — [8]) Daselbst, S. 410—416. — [9]) Daselbst, S. 467—473. — [10]) Daselbst, S. 287—312. — [11]) Daselbst, S. 178.

erörtert zugleich mit einer Methode zur Ermittelung des Analysenfehlers und seines Einflusses auf das Endresultat. *Ba.*

P. A. Meerburg. Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können [1]). — Der Inhalt läßt sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben. *Ba.*

Julius Meyer. Über die Umwandlung polymorpher Substanzen [2]). — Van 't Hoff hat thermodynamisch die folgende Beziehung abgeleitet: $\ln \frac{C_a}{C_b} = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T}\right)$, wo C_a und C_b die Löslichkeiten von zwei polymorphen Modifikationen in einem bestimmten Lösungsmittel bei der Temperatur T, Q die Umwandlungswärme, ϑ die Umwandlungstemperatur sind. Diese Beziehung wird durch Löslichkeitsbestimmungen von Schwefel in Chlf., Ä., Bzl. bei 13,3° und 25° experimentell geprüft. Die Bestimmung der Löslichkeit des in Berührung mit dem Lösungsmittel labilen monoklinen Schwefels konnte nur durch Erkaltenlassen heiß gesättigter Lsgg. ermittelt werden, aus denen zuerst die instabile Form kristallisiert. Es wird bestätigt, daß bei konstanter Temperatur das Verhältnis der Löslichkeiten unabhängig vom Lösungsmittel konstant ist. Der natürliche Logarithmus des Quotienten der Löslichkeiten stimmt mit dem aus der Umwandlungswärme berechneten Werte der Größenordnung nach überein. *Ba.*

C. H. Ketner. Gleichgewichte im System: Natriumcarbonat, Äthylalkohol und Wasser [3]). — Vf. behandelt die folgenden Kapitel: 1. Das binäre System: Natriumcarbonat-Wasser. 2. Das System: Äthylalkohol-Wasser. 3. Das System: Natriumcarbonat-Äthylalkohol. 4. Das System: Natriumcarbonat, Äthylalkohol, Wasser; a) Übersicht, b) die Quadrupelkurven, c) Analyse der festen Phasen, d) die Isothermen, e) Darstellung im Raume, f) Vergleichung der Systeme: Natriumcarbonat-Äthylalkohol-Wasser und Natriumcarbonat-Methylalkohol-Wasser mit den übereinstimmenden Systemen von Kaliumcarbonat g) über eine mögliche Zersetzung von Na_2CO_3 bei der Teilung in Flüssigkeitsschichten, h) über den Druck der Gasphase im System Natriumcarbonat-Äthylalkohol-Wasser. *Ba.*

Georges Charpy und Louis Grenet. Über das chemische Gleichgewicht der Systeme Eisen-Kohlenstoff [4]). — Bei den Widersprüchen, welche von Le Chatelier und Stansfield zwischen Roozebooms theoretischen Deduktionen und den Erfahrungen der Technik aufgefunden worden sind, ist nicht bedacht worden, daß in den Versuchen der Praxis der Gehalt von Stoffen wie Si, Mn nicht berücksichtigt worden ist. Besonders in bezug auf den Einfluß des Si gelangen Vff. auf Grund ihrer Versuche zu folgenden Schlüssen. 1. Die Abscheidung des Graphits beginnt bei einer Temperatur, die um so tiefer ist, je höher der Gehalt an Si ist. 2. Wenn die Abscheidung des Graphits einmal begonnen hat, so schreitet sie fort bei Temperaturen,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 641—688. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 140—148. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 641—690. — [4]) Compt. rend. 134, 103—105.

die tiefer liegen als diejenige, bei der die Rk. eintritt. 3. Bei konstanter Temperatur schreitet die Abscheidung des Graphits um so schneller fort, je tiefer die Temperatur und je geringer der Si-Gehalt ist. 4. Der Graphitgehalt, welcher dem Gleichgewicht entspricht, scheint nur wenig von dem Si-Gehalt abzuhängen. 5. Der dem Gleichgewicht entsprechende Graphitgehalt wächst mit fallender Temperatur; bei niedrigen Temperaturen scheint im Falle des Gleichgewichts überhaupt kein chemisch gebundener Kohlenstoff vorhanden zu sein. *Ba.*

E. van de Stadt. Bernsteinsäure- und Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser [1]). — Es wurden die Smpp. der aus Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid mit W. darstellbaren Mischungen bestimmt. Die Löslichkeits- und Schmelzkurven der Säuren nehmen fast das ganze Konzentrationsgebiet ein; die Eiskurve und die Anhydridkurve sind äußerst klein. In der Nähe des Säuresmp. sind beide Kurven, besonders die der Phtalsäure, stark abgerundet. Daraus geht hervor, daß der Stoff dort in seine Teile W. und Anhydrid dissoziiert ist. Die Anhydride gehen bei niedriger Temperatur anfangs als solche in Lsg. und hydratisieren sich in und neben der Lsg. nur langsam. Bei steigender Temperatur nimmt die Hydratisierungsgeschwindigkeit zu und verläuft bei 100° fast momentan. Wegen der raschen Einstellung des Gleichgewichts zwischen W., Anhydrid und Säure gibt es keinen Unterschied im Smp. der Säuren oder ihrer Mischungen mit Anhydrid zwischen den Versuchsergebnissen bei langsamer und schneller Erhitzung, wenn Konzentrationsänderungen durch Entweichen von Wasserdampf vorgebeugt wird. *Ba.*

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkung.

Wilder D. Bancroft. Grenzen des Massenwirkungsgesetzes [2]). — Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich aus der Kenntnis des Gleichgewichts in der Gasphase und der Verteilungskoëffizienten der Komponenten das Gleichgewicht in Lsg. berechnen. Dies wird aber selbst in den Fällen, in denen die Stoffe für sich Henrys Gesetz gehorchen, nicht zutreffen, wenn irgend eine der reagierenden Substanzen den Partialdruck der anderen positiv oder negativ beeinflußt. *Ba.*

H. M. Dawson und F. E. Grant. Eine Methode zur Bestimmung der Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren [3]). — Die Verteilung von NaOH zwischen Essigsäure einerseits und einer der Säuren: Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure andererseits wurde bestimmt. Vff. gingen von bekannten Konzz. der Basis und der Säuren aus und bestimmten nach dem Vermischen die Konz. der freien Essigsäure durch Ausschütteln mit Chloroform, in welches praktisch nur die Essigsäure zum Teil hineingeht. Das Verteilungsverhältnis der Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform wurde bestimmt. Aus den so gewonnenen Daten läßt sich die Konz. der freien Säuren und der Salze

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 353—369. — [2]) J. physic. Chemistry 6, 190—192. — [3]) Chem. Soc. J. 81, 512—521.

in der wäss. Phase berechnen. In der Berechnung wurden die Beeinflussung des Verteilungsverhältnisses der Essigsäure durch die Ggw. der Salze und die beim Ausschütteln mit Chloroform eintretenden Volumänderungen vernachlässigt. *Ba.*

Berthelot. Studien über die Neutralisation. Über die Titration mehrbasischer Säuren und Basen mit Hilfe von Indicatoren [1]). — Hierüber wurde bereits berichtet [2]). *Ba.*

Berthelot. Chemische Gleichgewichte. Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure [3]). — Hierüber wurde bereits berichtet [4]). *Ba.*

Berthelot. Chemische Gleichgewichte. Gleichzeitige Reaktion zweier Basen mit Phosphorsäure [5]). — Hierüber wurde bereits berichtet [6]). *Ba.*

Berthelot. Chemische Gleichgewichte. Bildung von unlöslichen Phosphaten durch doppelten Umsatz; sekundäres Natriumphosphat und Silbernitrat [7]). — Hierüber wurde bereits berichtet [8]). *Ba.*

Berthelot. Chemische Gleichgewichte. Phosphorsäure und Erdalkalichloride [9]). — Hierüber wurde bereits berichtet [10]). *Ba.*

Berthelot. Chemische Gleichgewichte. Ammoniumphosphate und Baryumchlorid [11]). — Die Verfolgung dieses Gleichgewichts mit Indicatoren liefert keine genauen Resultate wegen der komplizierten Dissoziationsverhältnisse der Ammoniumphosphate und wegen einer spez. Einw. des Ammoniaks auf die gebrauchten Farbstoffe. Immerhin lassen sich aus den Beobachtungen Schlüsse von Interesse ziehen, unter denen hervorzuheben ist, daß $BaCl_2$ wohl mit dem sekundären und tertiären, nicht aber mit dem primären Ammoniumphosphat Fällungen gibt. *Ba.*

Berthelot. Chemische Gleichgewichte. Ammoniumphosphate und Magnesiumchlorid [12]). — Es werden in der früheren Weise die Erscheinungen untersucht, welche beim Vermischen von H_3PO_4-, $MgCl_2$-, NH_3-Lsgg. in verschiedenem Verhältnis und verschiedener Reihenfolge auftreten, besonders in bezug auf die Farbrk. mit Phtaleïn und Methylorange. Die Verhältnisse sind kompliziert und ändern sich besonders in den ersten Augenblicken nach den Bedingungen der Mischung, um gewissen Grenzen zuzustreben. *Ba.*

F. Förster und Erich Müller. Zur Theorie der Einwirkung der Halogene auf Alkalien [13]). — Es wird auf die Analogie hingewiesen zwischen der Einw. der Halogene auf Alkalien und der Entladung eines Metallions durch ein anderes Metall, wie die Formel zeigt: $X_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,X' + (OH)_2 = H_2O + O$. So reagiert jedoch nur das Fluor. Beim Cl findet die Rk. statt: $Cl_2 + OH' = Cl' + ClOH$. Bei Ggw. von Alkali gilt die Gleichung: $Na^{\cdot} + OH' + HClO = Na^{\cdot} + ClO' + H_2O$,

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 25, 53—59. — [2]) Compt. rend. 132, 1377—1382; JB. f. 1901, S. 153. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 25, 145—153. — [4]) Compt. rend. 132, 1277; JB. f. 1901, S. 139. — [5]) Ann. chim phys. [7] 25, 153—163. — [6]) Compt. rend. 132, 1517; JB. f. 1901, S. 272. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 25, 164—176. — [8]) Compt. rend. 132, 1449; JB. f. 1901, S. 271. — [9]) Ann. chim. phys. [7] 25, 176—196. — [10]) Compt. rend. 133, 5; JB. f. 1901, S. 139. — [11]) Ann. chim. phys. [7] 25, 197—200. — [12]) Daselbst, S. 200—204. — [13]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 921—926.

deren umgekehrter Vorgang, die Hydrolyse des NaClO, durch die hydrolytische Dissoziationskonstante beschränkt ist: $K_2 = \frac{HClO . OH'}{ClO'}$. Die erste Rk. habe die Konstante $K_1 = \frac{Cl_2 . OH'}{Cl' . ClOH}$, dann ist $K_1 . K_2 = K_3$; $K_3 = \frac{Cl_2 . (OH')_2}{Cl' . ClO'}$. Die Berechnung dieser Gleichungen ergibt, daß, wenn man freies Cl von Atmosphärendruck mit neutraler normaler Cl'-Lsg. zusammenbringt, diese nur bei einer Konz. von NaClO und HClO, deren Prod. 10^6 ist, aufeinander nicht mehr reagieren. *Ba.*

F. W. Küster und A. Thiel. Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen. 3. Mitteilung. Die Fällung gemischter Bromid- und Rhodanidlösungen durch Silber [1]). — Niederschläge von AgBr und AgCNS werden durch Fällen von Alkalisalzlsgg. mit $AgNO_3$ hergestellt. Nach der Fällung wurden die Niederschläge durch Rühren etwa 12 Stunden suspendiert erhalten, bis die Potentiale von in der Lsg. stehenden Ag-Elektroden konstant blieben. Der Niederschlag wurde dann durch Überführung der Salze in die Chloride im Cl-Strome analysiert. Die Mengenverhältnisse der zu mischenden Lsgg. waren so gewählt, daß der Elektrolyt nach erfolgter Fällung in bezug auf KCNS + KBr 0,1 n war. Aus der Kurve, welche die Abhängigkeit der Zus. des Niederschlages von der der Lsg. angibt, geht hervor, daß AgBr und AgCNS eine Reihe isomorpher Mischungen mit langer Lücke bilden. Nunmehr wird durch Potentialmessungen die Abhängigkeit der Ag-Ionenkonz. von der Zus. des Bodenkörpers ermittelt. Es ergibt sich, daß die Löslichkeit von AgBr durch isomorphe Beimengung von AgCNS vermindert wird. Die Löslichkeit von AgCNS beträgt $1{,}08 . 10^{-6}$. *Ba.*

A. A. Noyes und D. A. Kohr. Das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd [2]). — Für das im Titel genannte Gleichgewicht gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung $\frac{C_{Cl'}}{C_{OH'}} = \frac{S^2_{AgCl}}{S^2_{Ag_2O}}$, wo S_{AgCl}, S_{Ag_2O} die Löslichkeiten in W. bedeuten. Diese Beziehung wird geprüft, indem die OH- und Cl-Konzz., sowie die Löslichkeit von Ag_2O analytisch bestimmt werden. Es wird nur der Größenordnung nach Übereinstimmung erhalten; um die geringe Abweichung zu erklären, kann angenommen werden, daß Ag_2O in gesättigter Lsg. nur zu 70 Proz. dissoziiert ist. Das Verhältnis von Cl zu OH zeigt sich nahezu konstant bei Veränderung der KCl- und KOH-Konz. Es wird ein Verfahren angegeben zur Ableitung der Dissoziation zweier gelöster Salze in Ggw. voneinander, das darauf beruht, daß man die Dissoziation jedes Salzes gleich derjenigen setzt, welche es nach Leitfähigkeitsmessungen bei einer Konz. seiner Ionen besitzt, die gleich der Quadratwurzel aus dem Prod. der Konzz. derselben Ionen in der Lsg. der gemischten Salze ist. *Ba.*

Alwin Mittasch. Über die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds [3]). — Die Rk. $Ni(CO)_4 = Ni + 4\,CO$ wird statisch und dynamisch

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 129—139. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 336—342; Amer. Chem. Soc. J. **24**, 1141—1148. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 1—83.

untersucht. Der jeweilige Zustand des Reaktionsgemisches wird manometrisch bestimmt. Es wird erwiesen, daß derselbe Gleichgewichtszustand von zwei Seiten her sich einstellt. Das Gleichgewicht ist, wie theoretisch wegen der Vermehrung der Mol.-Zahl gefordert, stark vom Druck abhängig. Übereinstimmende Gleichgewichtskonstanten werden nur für Versuche mit gleichartigem Ni erhalten. Bei Verwendung verschiedener Ni-Modifikationen (Blech-Amalgam-Pulver) ist die freie Energie des Systems nicht dieselbe. Die Verbindungswärme von Ni mit CO wird experimentell bestimmt; aus unbekannten Gründen wird keine befriedigende Übereinstimmung mit dem aus den Gleichgewichtswerten bei verschiedenen Temperaturen berechneten Werte erhalten. Bei den kinetischen Messungen mußte auf die Konstanz der Wirkung des Ni-Metalls auch besondere Rücksicht genommen werden. Die Messungen ergeben, daß die Bildungsrk. nicht, wie erwartet, vierter, sondern zweiter Ordnung ist. Die Zers. des $Ni(CO)_4$ verläuft den Erwartungen entsprechend monomol. Da das Gleichgewicht sich stark mit der Temperatur verschiebt, muß der Temperaturkoëffizient der inversen Rkk. entsprechend verschieden sein. Dies wird bestätigt: Zersetzungsgeschwindigkeit 2,2 bis 2,3; Bildungsgeschwindigkeit 1,5. Beide inverse Rkk. unterliegen in ihrer Geschwindigkeit leicht katalytischen Einflüssen. Z. B. wirkt Luft stark hemmend, während H_2S selbst in Spuren die hemmende Wirkung der Luft wieder aufhebt. *Ba.*

James Walker. Das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat[1]). — Vf. weist gegenüber einer gegenteiligen Behauptung von Fawsitt[2]) nach, daß er auch einen Temperaturkoëffizienten des obigen Gleichgewichts beobachtet hat, und zwar durch Leitfähigkeitsmessungen und auf thermochemischem Wege. Beide Methoden lieferten gute Übereinstimmung. *Ba.*

C. Pomeranz. Zur Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Maltose und Dextrose[3]). — Croft Hill hat gezeigt, daß die fermentative Spaltung der Maltoselsgg. nur bis zu einem Gleichgewicht geht, das sowohl von 40%igen Maltose-, als auch von 40%igen Dextroselsgg. her erreicht werden kann. Vf. berechnet aus den Croft Hillschen Daten, daß der Quotient $\frac{C^2_{\text{Dextrose}}}{C_{\text{Maltosehydrat}}}$ konstant ist und sieht in diesem Befund einen neuen Beweis für die Reversibilität der Enzymrk. *Ba.*

Reaktionsgeschwindigkeit. Katalyse.

Meyer Wildermann. Geschwindigkeit der Reaktion, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind. II.[4]). — Vf. überträgt den zuerst auf den Erstarrungspunkt bezogenen Unterschied von wirklichem und scheinbarem Gleichgewichtszustand auf

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 207—208. — [2]) Daselbst 41, 601. — [3]) Wien. Akad. Ber. 111, IIb, 554—557. — [4]) Phil. Mag. [6] 4, 270—277; Ref. Chem. Centr. 73, II, 625.

Dampfdruck, Sublimationsdruck, Sdp. und Löslichkeit und wendet seine Betrachtungen auf die meteorologischen Erscheinungen an. *Ba.*

Meyer Wildermann. Reaktionsgeschwindigkeit, bevor vollständiges Gleichgewicht und der Übergangspunkt erreicht sind [1]). — Es werden die allgemeinen Gesetze entwickelt, die für Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht in heterogenen Systemen gelten. Das vollständige Gleichgewicht ist statischer, nicht dynamischer Natur, indem z. B. oberhalb des Eispunktes nur Schmelzen, unterhalb nur Gefrieren stattfindet. Unvollständige Gleichgewichte im heterogenen System zeigen zusammengesetzten Charakter, indem sich hier einerseits ein statisches Gleichgewicht zwischen zwei angrenzenden Phasen einstellt, andererseits ein dynamisches, durch das Massenwirkungsgesetz geregeltes Gleichgewicht im homogenen System. *Ba.*

K. Drucker. Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit [2]). — Polemik gegen Bruner und Tolloczko [3]), welche über den Auflösungsvorgang abweichende Ansichten geäußert hatten. *Ba.*

A. J. J. Vandevelde und C. E. Wasteels. Untersuchungen über die metallische Substitution [4]). — W. Spring gibt der Akademie folgende Zusammenfassung der Arbeit: Die Vff. haben festgestellt, daß der Vorgang der Substitution von Cu durch Zn, der stattfindet, wenn man eine Zn-Platte in die Lsg. eines Cu-Salzes taucht, sehr stark durch die physikalischen und sogar die mechanischen Bedingungen beeinflußt wird, unter denen er vor sich geht. Z. B. hängt die Geschwindigkeit der Rk. nicht nur von den vorhandenen Massen ab, sondern auch von der Form des reagierenden Metalles, von der Lage, in der es sich in der Salzlsg. befindet, und von dem Ruhe- oder Bewegungszustande der Gefäße, in denen die Substitutionen stattfinden. *Ba.*

Arthur A. Blanchard. Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits [5]). — Ammoniumnitrit zers. sich hauptsächlich nach der Formel $NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$. Man beobachtet außerdem die Nebenrk. $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$. Beide Zerss. verlaufen unabhängig voneinander. N_2O findet sich nicht unter den Zers.-Prodd. H-Ion und freie HNO_2 wirkt auf die Hauptrk. stark beschleunigend; Salze beschleunigen nur, soweit sie leicht hydrolysierbar sind. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist proportional der Konz. der Ionen $NH_4^{\cdot}$ und NO_2' und wird durch H-Ion und freie salpetrige Säure einzeln beschleunigt. Es wird daraus geschlossen, daß wahrscheinlich zwei unabhängige Vorgänge unter N-Entw. nebeneinander verlaufen. Die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure ist durch ihre beschleunigende Wirkung auf die Zers. von NH_4NO_2 bestimmt und die Zahl = 0,00040 gefunden worden. *Ba.*

J. R. Roebuck. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung; die Geschwindigkeit der inversen Reaktion, und das Gleichgewicht zwischen ihnen [6]). — Im ersten Teil wurde gezeigt, daß die Rk. zwischen Jod und arseniger Säure in

---

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 468—489; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1172. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 459—463. — [3]) Daselbst 28, 314; JB. f. 1901, S. 143. — [4]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 795—839. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 681—708. — [6]) J. physic. Chemistry 6, 365—398.

saurer Lsg. eine Geschwindigkeit besitzt, die proportional ist der Konz. der J_3'-Ionen und der arsenigen Säure, umgekehrt proportional der Konz. der Säure und dem Quadrat der Konz. der Jodionen. Dieser Befund steht in Einklang mit der Annahme, daß der Rk. die Formel zukommt: $(AsO_3)''' + HJO = (AsO_4)''' + H^{\cdot} + J'$, und daß die Gleichgewichte der Rkk. $J_3' = J_2 + J'$ und $J_3' + (OH)' = HJO + 2J'$ sich momentan einstellen. Die Geschwindigkeit der umgekehrten Rk. hängt von der Konz. der reagierenden Stoffe ab. In vergleichsweise verd. Lsg. erscheint sie von der 3. Ordnung und ist sie proportional den Konzz. der Arsensäure, des Jodions und der Schwefelsäure. Wenn aber die Konzz. des Jodids und der Säure wachsen, dann müssen höhere Potenzen dieser Konzz. eingeführt werden. Die Konz. des Gleichgewichtes ist für verdd. Lsgg. gleich dem Prod. der Konzz. der J_3'- und $(AsO_3)'''$-Ionen, dividiert durch die Konz. der Arsensäure, das Quadrat der Konz. der Schwefelsäure und den Cubus der Konz. des Jodions. Diese K. entspricht der Rk. $(J_3)' + (AsO_3)''' + H_2O = 3J' + 2H^{\cdot} + (AsO_4)'''$. Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist von derselben Größenordnung wie die Gleichgewichtskonstante. Versuche, welche bei höherer Temperatur ausgeführt wurden, zeigen, daß der Temperaturkoëffizient der Gleichgewichtskonstante nach Größenordnung und Zeichen mit dem Quotienten der Temperaturkoëffizienten der beiden Geschwindigkeiten übereinstimmt. *Ba.*

Richard Ehrenfeld. Studie zur Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure[1]). — Vf. untersucht die Ordnung der Rk. zwischen $KMnO_4$ und Oxalsäure ohne Schwefelsäurezusatz, entsprechend der Gleichung $8C_2H_2O_4 + 2KMnO_4 = 2MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 10CO_2 + 8H_2O$. Bei 20,3° werden die beiden Stoffe in äquivalentem Verhältnis gemischt; durch KJ-Zusatz wird die Rk. unterbrochen und das übrig bleibende $KMnO_4$ durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmt. Die für monomol. Rk. berechneten KK. zeigen starke Unregelmäßigkeiten, doch als die Rk.-Prodd. MnC_2O_4 und $K_2C_2O_4$ von vornherein zugesetzt werden, wird leidliche Konstanz erhalten. Daß eine monomol. Rk. vorliegt, sucht Vf. besonders dadurch zu zeigen, daß er die Unabhängigkeit der K. von der ursprünglichen Konz. des Reaktionsgemisches nachweist. Daß die K. mit der Abnahme der ursprünglichen Konz. eine kleine Abnahme erfährt, kann durch die elektrolytische Dissoziation des $KMnO_4$ erklärt werden, nämlich, wenn man annimmt, daß die mit zunehmender Verdünnung abnehmenden undissoziierten Moll. und nicht die Ionen des $KMnO_4$ in Rk. treten. *Ba.*

Theodore William Richards und Wilfred Newsome Stull. Geschwindigkeit und Natur der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure[2]). — Bei Konstanthaltung der Oxalsäure ergab sich keine einfache Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Br-Konz. Bei Konstanthaltung des Br erreicht die Geschwindigkeit mit steigender Oxalsäurekonz. ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Hieraus kann man ableiten, daß die C_2O_4-Ionen in Rk. treten. Es wird dann der Einfluß von Katalysatoren untersucht. Neutralisation oder Zufügung

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 117—128. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 544—559.

von Salzen schwächerer Säuren beschleunigt die Rk. in hohem Maße; Zugabe starker Säuren bewirkt Verzögerung. Die Verzögerung durch HBr ist mehr als 10mal so groß wie die durch HCl und beruht, wie auch durch Dampfdruckbestimmungen gezeigt wird, auf der Bildung von Br_3-Ionen. Die Rk. wird wahrscheinlich ausgedrückt durch die Gleichung: $C_2O_4'' + Br_2 \rightleftarrows 2Br' + 2CO_2$. *Ba.*

Ludwik Bruner. Chemische Dynamik der Bromsubstitution [1]). — Vf. untersucht die Geschwindigkeit der Einw. von Br auf Benzol bei Ggw. von J als Katalysator. Das Fortschreiten der Rk. wird durch jodometrische Bestimmung der Br-Menge verfolgt. Die Berechnung ergibt gute Konstanz nach der 2. Ordnung. Die Rk. bleibt an einem bestimmten Punkte stehen, bevor sie vollständig verlaufen ist; die Br-Konz., bei der dieser Stillstand eintritt, steht mit der Konz. des zugesetzten Jods in Zusammenhang, und zwar erreicht die Rk. ungefähr dort ihre Grenze, wo die vorhandenen Br- und J-Mengen in demselben Verhältnis stehen, wie in der Verb. BrJ. Wenn man die Ordnung der Rk. nach dem Verfahren von Noyes-Ostwald durch Bestimmung der Zeiten ermittelt, die bis zum gleichen Bruchteile des gesamten Umsatzes verlaufen, so findet man im Gegensatz zu der obigen Konstanz nach der 2. Ordnung, daß die Rk. quadrimol. ist. Dies wird so gedeutet, daß auch ein Reaktionsprod. durch die Titration mitbestimmt worden ist, und zwar gilt die Formel $C_6H_6 + 4Br = C_6H_5Br + HBr_3 = C_6H_5Br + HBr + Br_2$. Die katalytische Wirksamkeit des Jods beruht auf der Dissoziation der Verb. BrJ in Br- und J-Atome. Die Br-Atome treten 1. in die obige Rk. mit C_6H_6 und 2. in die Rk. $2Br \rightleftarrows Br_2$ ein; nur die erstere vollzieht sich mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Verb. JBr wird durch das vorhandene Br_2 immer neu gebildet, bis nur noch eine, dem J äquivalente Br-Menge vorhanden ist. Daß nicht die Moll., sondern Atome in Rk. treten, ist als der gewöhnliche Fall anzusehen; das Eintreten des Zerfalls der Moll. in Atome vereinfacht die Rk. nicht immer, sondern kann sie auch, wie der vorliegende Fall beweist, komplizieren. — Es wurden dann die katalytischen Wirkungen verschiedener Substanzen auf die Bromierung von Benzol und Brombenzol untersucht. Bei $FeBr_2$ und J tragen die Kurven einen ähnlichen Habitus; die Wirkung von $AlBr_3$ ist am energischsten, und die Rk. erscheint eher monomol., während die anderen beiden Rkk. bimol. erscheinen. Qualitative Versuche werden gemacht mit Thalliumsalzen, Chromsalzen, Phosphorverbb. und Antimonverbb. — Die Bromierung von Phenol und Anilin verläuft praktisch momentan, und es ist daher nur möglich, Aufschluß über die relative Geschwindigkeit zu gewinnen, die sich beim Vergleich mit einer anderen, momentanen Rk. ergibt. Zum Vergleich wird herangezogen die Bromierung von KJ. Für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten wird ein Ausdruck theoretisch abgeleitet. Unter bestimmten Bedingungen findet die Rk. mit KJ fünfmal so schnell statt, als die Rk. mit Phenol. Anilin wird schneller bromiert als Phenol. Die Temperatur beeinflußt die Verteilung des Br zwischen Anilin und Phenol nur wenig; Temperaturerhöhung begünstigt die Bromierung des Phenols oder Anilins im Vergleich mit dem KJ. Dieser letztere Befund wird so

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 513—543; Krak. Akad. Anz. 1902, S. 181—200.

gedeutet, daß die Erhöhung der Geschwindigkeit mit einer Vergrößerung der elektrolytischen Dissoziation der organischen Verbb. zusammenhängt. *Ba.*

W. Böttger und A. Kötz. Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Alkali [1]). — Zur Aufklärung der bei dieser Rk. auftretenden Unregelmäßigkeiten wird zunächst der Einfluß der einzelnen Stoffe durch symmetrische Änderung der Anfangskonz. des einen bei Konstanz der des anderen untersucht; dann wurde die Beziehung zwischen den Zeiten gleicher relativer Umsetzung und den Geschwindigkeitsfaktoren bzw. der Konz. herangezogen und außerdem die Zahl n der an der Rk. beteiligten Verb.-Geww. ermittelt. Es ergibt sich, daß mit überwiegender Anfangskonz. des Alkalis die Rk. bimol. wird; bei Überschuß von Chloralhydrat hat sie monomol. Charakter. Es wird zur Deutung dieser Verhältnisse die Annahme gemacht, daß das Chloralhydration freiwillig zerfällt nach der Gleichung $CCl_3 . CO_2H_2' = CHCl_3 + HCO_2'$ und nebenher die Rk. geht: $CCl_3 . CO_2H_2 + OH' = CHCl_3 + HCO_2' + H_2O$. Die erste Rk. verläuft monomol., die zweite bimol. Bei Ggw. von Pt findet auch in wäss. Lsg. von Chlorhydrat freiwillig die Bildung von Chlorion und Wasserstoffion statt. *Ba.*

Charles Edward Fawsitt. Die Zersetzung des Harnstoffs [2]). — Vf. mißt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffs in der ursprünglichen Annahme, daß es sich um die Verseifung $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$ handelt. Bei etwa 100° wird der Vorgang durch Analyse des gebildeten NH_3 verfolgt, und zwar sowohl in rein wäss. Lsg., wie bei Ggw. von Alkali und Säure. Es zeigt sich im Widerspruch mit der obigen Gleichung, daß eine monomol. Rk. vorliegt. Hiermit im Einklange steht die folgende Annahme: Harnstoff wird bei 100° nicht merklich verseift, aber es findet Umlagerung in NH_4OCN und dann weiter Zers. des Cyanats statt. Die Bildung von Cyanat konnte direkt nachgewiesen werden. Für die Umlagerung des Harnstoffs wurde ein Temperaturkoëffizient von 3,6 für 10° gefunden. Das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat scheint sich mit steigender Temperatur zu Gunsten des Cyanats zu verschieben. Die Rk. $CO(NH_2)_2 \longrightarrow NH_4OCN \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$ ist nicht in meßbarer Weise umkehrbar. *Ba.*

Wolf Müller. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung. I. Der Reaktionsverlauf bei 50° [3]). — Die Zers. der Brombernsteinsäure erfolgt unter Bildung eines Gemenges von Fumarsäure und Äpfelsäure, dessen Gewichtsverhältnis anscheinend von der Acidität der Lsg. abhängt. Da weder die Normalität der entstehenden Säure, noch, wie sich zeigt, der Reaktionsverlauf von diesem Verhältnis abhängig ist, so kann man willkürlich für die Rk. die Gleichung aufstellen: $C_4H_5O_4Br = C_4H_4O_4 + HBr$, also annehmen, daß nur Fumarsäure entsteht. Der Reaktionsverlauf wurde titrimetrisch verfolgt. Bei anfänglichem Säurezusatz in starkem Überschuß verläuft die Rk. monomol., ohne diesen Zusatz komplizierter. Die durch die Rk. gebildeten H-Ionen wirken verlangsamend, es liegt also ein Fall nega-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 65, 481—499. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 601—629. — [3]) Daselbst, S. 483—497.

tiver Autokatalyse vor. Unter Berücksichtigung dieser Verzögerung wird eine Formel aufgestellt, welche den tatsächlichen Verlauf gut ausdrückt. Zu derselben Formel gelangt man auf theoretischem Wege, wenn man die Wirkung der H-Ionen als eine Dissoziationsbeeinflussung im Sinne der Eulerschen Hypothese ansieht. *Ba.*

Richard Löwenherz. Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam [1]). — In einer früheren Arbeit [2]), in der die Einw. von Na auf organische Halogenverbb. untersucht wurde, war die Formel aufgestellt worden: $k = \frac{1}{(Na)} \ln \frac{a}{a-x}$, wo (Na) die aufgelöste Menge Natrium, a die anfänglich vorhandene Menge der Halogenverb., x die zers. Menge bedeuten. Die Zers. von Jodbenzol durch Na-Amalgam gehorcht der Formel nicht, da die Zers. bei den untersuchten Konzz. nicht der Konz. proportional verläuft. Die Zers. der Br-Verbb., die von der Rührgeschwindigkeit abhängt, lieferte überhaupt keine bestimmten Werte. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Verwendung von Na-Amalgam werden durch Temperatur, Oberfläche des Amalgams, Wasserzusatz wenig beeinflußt. Die Natur des Halogens ist auf den Verlauf der Zers. von großem Einfluß, aber die beiden Jodverbb., Jodbzl. und Isobutyljodid einerseits und die Bromverbb., Brombzl. und Isobutylbromid andererseits sind einander ähnlich. Die Konz. des Na-Amalgams beeinflußt nicht merklich die Zers. des Jodbzls., dagegen sehr die des Brombzls. Li- und K-Amalgam wirken auf Jodbzl. ähnlich dem Na-Amalgam. Bei Verwendung von Na-Amalgam an Stelle von Na und schnellem Rühren wird es entgegen der Angabe von Kekulé möglich sein, nicht nur die Jodverbb., sondern auch die Bromverbb. quantitativ zu analysieren. *Ba.*

John Camell Cain und Frank Nicoll. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen. I. Diazoverbindungen der Benzolreihe [3]). — Vff. messen durch Auffangen des entwickelten Stickstoffs die Reaktionsgeschwindigkeit zahlreicher Diazoverbb. Die Ordnung für Diazobenzolchlorid, Diazo-o-toluolchlorid, Diazo-m-toluolchlorid, Diazo-p-toluolchlorid ist die einer monomol. Rk. Die Temperaturen liegen zwischen 20 und 60°. Zusatz von Phenol hat auf die Geschwindigkeit keinen Einfluß. Der Vergleich der KK. ergibt, daß Einführung der Methylgruppe in Ortho- und Metastellung die Verb. instabiler macht, in die Parastellung aber stabiler. Von den Diazo-o- und Diazo-m-toluolchloriden ist die m-Verb. instabiler. Die Geschwindigkeit der Zers. von Diazo-p-sulfanilsäure, Diazo-o-nitrobenzolchlorid, Diazo-m-nitrobenzolchlorid und Diazo-p-nitrobenzolchlorid ist auch von der 1. Ordnung. Einführung von SO_3H und NO_2 steigert die Stabilität außerordentlich. Bei den Nitroverbb. entspricht die Stabilität der Reihenfolge o, m, p. Das Diazo-p-acetaminobenzolchlorid gibt nur KK. der 1. Ordnung bei Ersatz von HCl durch Essigsäure. Die Tetrazosalze von Diaminen zeigen kein regelmäßiges Verhalten, anscheinend, weil die Diazogruppen einer und derselben Substanz sich verschieden verhalten.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 399—439. — [2]) Daselbst **32**, 477; **36**, 469; JB. f. 1900, S. 955; f. 1901, S. 381. — [3]) Chem. Soc. J. **81**, 1412—1441.

Ihre Stabilität kann daher nur roh verglichen werden. Hiernach sind Tetrazo-o o-dichlorodiphenylchlorid und Tetrazo-o o-dimethoxydiphenylchlorid etwa gleich stabil. Dann folgen Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid. *Ba.*

Humphrey Owen Jones und Owen Willans Richardson. Die Zersetzung von Oxalessigsäurephenylhydrazon in neutraler und saurer Lösung und eine neue Methode zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen [1]). — Oxalessigsäurephenylhydrazon zerfällt bei Ggw. von W. bei 100° in Brenztraubensäurephenylhydrazon und CO_2; bei Ggw. starker Säuren bildet sich auch Pyrazoloncarbonsäure und W. Während ursprünglich angenommen wurde, daß die erste Rk. durch Zers. des Säureanions, die zweite durch Zers. des undissoziierten Mol. vor sich geht, wird nunmehr gezeigt, daß in beiden Fällen die Rk. von den undissoziierten Moll. ausgeht und die zweite Rk. durch die H-Ionen katalytisch beschleunigt wird. Es liegt also die irreversible Zers. eines Stoffes in zwei andere vor, und zwar ist die Bildungsgeschwindigkeit eines jeden von beiden proportional der Konz. der ursprünglichen Substanz. Vff. bezeichnen diesen Typus als simultane, lineare Rkk. Nach der hier entwickelten Theorie muß der Ausdruck $log \frac{1}{1 - \frac{C_2}{C_{2\infty}}}$, wo C_2 die zur Zeit t gebildete, $C_{2\infty}$ die am Schluß der Rk. gebildete Brenztraubensäurephenylhydrazonkonz. ist, der Zeit proportional sein. Dies wird durch Messungen in neutraler und saurer Lsg., bei denen die entwickelte CO_2 bestimmt wird, bestätigt. Nach der neueren Theorie (und nicht nach der alten, welche eine Ionenzers. annimmt) muß die Zunahme dieses *log* mit der Zeit bei höheren H-Ionkonzz. stärker sein; dies trifft ebenfalls zu. Ferner muß der Ausdruck $\frac{1}{x}\left[\frac{C_1}{C_{2\infty}} - 1\right]$ konstant sein, wo x die H-Ionenkonz., C_1 die ursprüngliche Oxalessigsäurephenylhydrazonkonz. bedeutet, $C_{2\infty}$ die obige Bedeutung hat. Dies wird durch Messungen der insgesamt entwickelten CO_2 bestätigt. In dieser Beziehung liegt ein Mittel, um H-Ionenkonzz. analytisch zu finden. Die KK. der Einzelrkk. können aus den erwähnten Messungen rechnerisch abgeleitet werden. *Ba.*

Rud. Wegscheider. Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit [2]). — Vf. hält Eulers Entgegnung [3]) gegenüber seine Kritik aufrecht: Die Annahme, daß die Esterverseifung analog der Hydrolyse auf Ionenrkk. zurückzuführen sei, dürfte kaum brauchbar sein. Denn sie ist schwerlich in Einklang zu bringen mit den Sätzen, daß die Verseifung durch W. zwar bei Carbonsäureestern, aber nicht bei Sulfonsäureestern durch H-Ionen katalytisch beschleunigt wird, und daß bei Carbonsäureestern die Verseifungsgeschwindigkeit proportional der H-Ionenkonz. ist. *Ba.*

Hans Euler. Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit [4]). — Erwiderung auf Wegscheiders Kritik. *Ba.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 1140—1158. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 62—70. — [3]) Vgl. JB. f. 1901, S. 147. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 498—503.

Rud. Wegscheider. Über die Verseifung von Carbon- und Sulfonsäureestern[1]. — Für die Verseifung der Carbonsäureester gilt die Formel

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_s c_{OH} + k_2 c_s c_{H_2O} c_H \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = c_s \cdot c_{OH} (k_1 + k_2' c_H^2)$$

(c_s Konz. des Esters). Die Geschwindigkeit wird also durch H-Ionen beschleunigt. Bei den Sulfonsäureestern gilt die Formel

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_s c_{H_2O} + k_2 c_s c_{OH} \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = c_s c_{OH} (k_1' c_H + k_2).$$

Die verseifende Wirkung des W. wird bei den Sulfonsäureestern durch H-Ionen nicht beschleunigt. Soweit Säuren auf die Verseifung von Sulfonsäureestern von Einfluß sind, handelt es sich um Nebenrkk. Die beschleunigende Wirkung der Alkalien auf die Verseifung kann als eine zur Verseifung durch W. hinzutretende Nebenrk. oder als katalytische Beschleunigung der Wasserwirkung durch Hydroxylionen aufgefaßt werden. Betrachtet man die Verseifung durch W. in allen Fällen als eine Rk. der Hydroxylionen, so ist eine katalytische Beschleunigung dieser Rk. durch Wasserstoffionen anzunehmen, die bei den Sulfonsäureestern der ersten, bei den Carbonsäureestern der zweiten Potenz der Konz. dieser Ionen proportional ist. Die experimentellen Belege für die hier gegebenen Beziehungen werden später veröffentlicht werden; dieselben stehen mit den Ergebnissen von Kastle, Murrill und Frazer[2] in Einklang. *Bu.*

Rud. Wegscheider und Margarethe Furcht. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IX. Abhandlung. Über die Veresterung von Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren[3]. — Um die Eigenschaften der Sulfogruppe bei der Esterifizierung festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen mit der Benzolsulfosäure unternommen. Es zeigte sich, daß durch Einw. von Methylalkohol auf die Säure in der Hitze sich unter keinen Umständen Ester bildet, daß er aber auch aus dem Na-Salz und Jodmethyl bei Ggw. von Methylalkohol nicht erhalten werden konnte. Dagegen gab die Einw. von Dimethylsulfat auf die Säure ein befriedigendes Resultat. Es wurden die Verseifungskonstanten mit H_2O, Säuren, Alkalien bestimmt. Der Vergleich dieser KK. mit den entsprechenden Größen des Benzoësäuremethylesters ergibt, daß durch Alkalien der Sulfosäureester verhältnismäßig langsam, durch Säuren und H_2O im Verhältnis zum Benzoësäureester schnell verseift wird. Zur Darst. des *m-Sulfobenzoësäuredimethylesters* dient Dimethylsulfat. Harte, große, säulenförmige Kristalle. Smp. 32 bis 33°. Ll. in Ä., Bzl., A., fast unl. in W. *β-Sulfobenzoësäuremonomethylester*. Erhalten durch Einw. von Methylalkohol auf die freie Säure, aus Methylalkohol und m-sulfobenzoësaurem Na mit HCl-Gas, aus dem neutralen Ag-Salz und Jodmethyl bei Ggw. von Methylalkohol, aus dem m-Sulfobenzoësäuresemichlorid mit Methylalkohol und durch Verseifung des Neutralesters. Sirup, der im Vakuum kristallinisch erstarrt. Smp. 65 bis 67°. Ll. in W., A.,

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. **41**, 52—61. — [2] Amer. Chem. J. **19**, 896. — [3] Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 890—943.

sehr schwer l. in Bzl. und Ä. — *α-Sulfobenzoësäuremethylester.* Erhalten durch Einw. von Jodmethyl auf saures und neutrales Ag-Salz. Smp. 139 bis 140°. Ll. in Ä., A., Bzl., fast unl. in W. Wie Vff. erörtern, ist die *β*-Verb. ein Carbonsäureester, die *α*-Verb. ein Sulfonsäureester. Durch Einw. von PCl_5 auf die Säure wurde ein *Semichlorid* erhalten, $C_7H_5O_4SCl$. Smp. 133 bis 134°. *m-Sulfobenzoylchlorid*, $C_7H_4O_3SCl_2$. Erhalten aus Säure mit Thionylchlorid. *Esterchlorid der m-Sulfobenzoësäure*, $C_8H_7O_4ClS$, aus Dichlorid mit Methylalkohol. Smp. 63 bis 65°. — *p-Sulfobenzoësäuredimethylester*, $C_9H_{10}O_5S$. Erhalten aus der Säure mit Dimethylsulfat. Weiße Kristallblättchen, ll. in Bzl., ziemlich ll. in Ä., schwer l. in A., unl. in W. *α-Estersäure*, $C_6H_4(COOH)SO_2.OCH_3$, aus dem Ag-Salz der Säure und Jodmethyl. Kleine, weiße Kristalle, ziemlich schwer l. in W. und A., sehr schwer l. in w. Bzl., unl. in W. — *β-Estersäure*, $C_8H_8O_5S$, erhalten durch Verseifung des Neutralesters durch A. Smp. 99 bis 100°. Ll. in W. und A., unl. in Bzl. und Ä. *o-Nitro-p-sulfobenzoësäuredimethylester*, $C_9H_9O_7NS$, erhalten aus der Säure mit Dimethylsulfat, weiße Kristalle, Smp. 86 bis 87°, ll. in Ä., w. Bzl., schwerer in A., fast unl. in W. — *o-Nitro-p-sulfobenzoë-β-methylestersäure*, $C_6H_3(COOCH_3)(NO_2)SO_3H + 2H_2O$, erhalten aus dem neutralen Ester durch Kochen mit Methylalkohol. Smp. 95 bis 97°, ll. in W., A., wenig in Ä., Bzl. — *o-Nitro-p-sulfobenzoë-α-methylestersäure*, $C_8H_7O_7SN$, erhalten durch Einw. von Jodmethyl auf das Ag-Salz der Säure. Smp. 140 bis 142°, ll. in Ä., w. Bzl., fast unl. in kaltem W. *Ba.*

R. Kremann. Über die Verseifungsgeschwindigkeit von Monose- und Bioseacetaten [1]). — Während bei Behandlung der Acetochlorglucose mit Na und $AgNO_3$ das Cl durch die Nitrogruppe ersetzt wird, wird bei der Acetochlorgalactose das Cl durch OH ersetzt. Man kann annehmen, daß auch im zweiten Falle intermediär die Nitroverb. entsteht, diese aber leichter durch gebildetes NaOH verseift werden kann. Um diese Verschiedenheit der Beständigkeit von Glucose- und Galactosederivaten zu prüfen, werden die Verseifungsgeschwindigkeiten der isomeren Pentacetylglucosen und des Galactosepentacetats gemessen. Da die Ergebnisse auf eine bimol. Rk. nicht hinweisen, muß man annehmen, daß die Verseifung der einzelnen Acetylgruppen nicht gleichmäßig erfolgt, was auch mit anderen Tatsachen in Einklang steht. Die Geschwindigkeit der Rk. der Glucoseverb. erscheint kleiner als die der Galactoseverb. Dieser Verschiedenheit entsprechend gibt das Milchzuckeracetat eine größere Verseifungsgeschwindigkeit als das Maltoseacetat. *Ba.*

S. Tanatar. Über die Umwandlung des Trimethylens in Propylen [2]). — Bei der Umwandlung des Trimethylens in Propylen, welche bei 600° beobachtet wurde, muß eine tiefgreifende Umlagerung der Atome angenommen werden, die mit Strukturvorstellungen schwer in Einklang zu bringen ist. Man hat deshalb der hohen Temperatur eine besondere Rolle zuschreiben wollen. Vf. zeigt nun, daß bei Benutzung von Platinschwarz als Katalysator diese Rk. auch bei tieferer Temperatur vor sich geht, und zwar wurden bei 100° in 120 Stdn. 40 bis 45 Proz. des Trimethylens umgewandelt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 318—327. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 735—738.

konnte die Umwandlung nachgewiesen werden. Vf. entwickelt im Anschluß an dieses Ergebnis eine Vorstellung von „dynamischer Isomerie", die von der Annahme rotierender Bewegungen der Atome ausgeht. *Ba.*

J. J. Blanksma. Über die intramolekulare Umwandlung der Halogenacetanilide und ihre Geschwindigkeit. I.[1]). — Die Geschwindigkeit der Umwandlung von Acetochloranilid, $CH_3CO.N(Cl).C_6H_5$, in p-Chloracetanilid, $CH_3.CO.NH.C_6H_4Cl$, wird verfolgt. Da nur der erstere Stoff mit HJ reagiert, kann seine Umlagerung jodometrisch bestimmt werden. Die Rk. ist monomol., sie ist also als eine wirkliche intramol. Umlagerung zu betrachten. Die Umwandlung wird durch die Ggw. eines Katalysators bedingt, der besonders im Lichte beschleunigt; ein wenig Natriumcarbonat oder Natriumacetat binden den Katalysator und hindern seine Wirkung. — Die leichte Bromierung, Nitrierung und Sulfurierung von Derivaten des Anilins und Phenols war durch die Annahme erklärt worden, daß die substituierenden Gruppen zuerst in die Seitenkette eintreten und dann durch Umlagerung in den Benzolring wandern. Der hier erwiesene Fall einer intramol. Umlagerung bei einem Anilinderivat kann als Stütze dieser Annahme betrachtet werden. *Ba.*

Max Bodenstein. Katalyse und Katalysatoren[2]). — Zusammenfassender Vortrag über die Geschichte und den gegenwärtigen Stand der katalytischen Forschung. *Ba.*

James T. Conroy. Katalyse und ihre Anwendung[3]). — Zusammenfassender Vortrag über die Katalyse und ihre Bedeutung. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die meisten katalytischen Vorgänge sich durch Annahme von Zwischenrkk. befriedigend erklären lassen. *Ba.*

Paul Rohland. Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen[4]). — Prioritätsanspruch. *Ba.*

D. McIntosh. Anorganische Fermente[5]). — Kolloidales Silber, welches nach Bredig dargestellt wird, zers. H_2O_2 in neutraler oder saurer Lsg., geht aber allmählich in Lsg. und verliert seine Wirksamkeit. Bei Ggw. von NaOH vermag kolloidales Silber H_2O_2 schnell zu zers., die Geschwindigkeit wächst mit zunehmender Konz. der Base, bis diese etwa $^1/_8$-n ist, und nimmt dann schnell ab; sie wächst schneller als proportional der Konz. des Silbers. Nach einzelnen Versuchen war die Rk. von der 1. Ordnung; aber es wurden keine Versuchsreihen angestellt, in denen die Anfangskonz. des H_2O_2 variiert wurde. Wegen seiner Reduzierbarkeit zu Silber zers. Ag_2SO_4 das H_2O_2 ungefähr mit derselben Geschwindigkeit, wie die entsprechende Silbermenge. Lösl. Silber, welches nach Carey Lea dargestellt wird, wirkt etwas langsamer wegen des größeren Umfanges seiner Partikeln. Kolloidales Quecksilber (nach Bredig) wirkt in alkalischer Lsg. wie kolloidales Silber. — Es finden sich dann noch Daten über die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 durch Na-, K-, NH_4-Hydroxyd und Natriumcarbonat bei Abwesenheit von Kolloiden. *Ba.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 366—373. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 1075—1079. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 302—312; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 903. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 739—740. — [5]) J. physic. Chemistry **6**, 15—44.

Wilhelm Federlin. Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Ein Modell für Übertragungskatalyse [1]). — Die Oxydation von H_3PO_3 mit $K_2S_2O_8$ verläuft unmeßbar langsam; die Oxydation von HJ durch $K_2S_2O_8$ zu J ist dagegen eine meßbare Rk. 2. Ordnung, dasselbe gilt für die Oxydation von H_3PO_3 durch J. Wenn man zu H_3PO_3 und $K_2S_2O_8$ HJ hinzufügte, so konnte, indem die zweite und dritte Rk. vor sich gingen, die Wirkung des HJ der eines Katalysators ähnlich sein. Es ist für die Theorie der Katalyse, die sich auf die Annahme von Zwischenrkk. gründet, von Bedeutung, festzustellen, ob im vorliegenden Falle die katalytisch beschleunigte Rk. aus den Zwischenrkk. berechnet werden kann. Es wird daher zuerst die Geschwindigkeit der Einzelrkk. festgestellt, darauf in zahlreichen kombinierten Versuchen die experimentell gefundene Reaktionsgeschwindigkeit mit der berechneten verglichen. Eine Störung ergibt sich insofern, als H_3PO_3 die J-Ausscheidung bei der Rk. $K_2S_2O_8$ —HJ vermehrt. Abgesehen hiervon und mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der mathematischen Berechnung ist die Übereinstimmung zwischen der aus den Einzelgeschwindigkeiten berechneten Totalgeschwindigkeit und der experimentell gefundenen befriedigend. Fe + Cu beschleunigen nur die Rk. $K_2S_2O_8$—HJ. Die hiernach erwartete Verschiebung der Geschwindigkeit wird nicht der Berechnung gemäß beobachtet; dies wird durch die Annahme gedeutet, daß H_3PO_3 den Katalysator vergiftet. *Ba.*

S. Tanatar. Katalyse des Hydroxylamins und Hydrazins [2]). — Ein Katalysator kann außer für die Geschwindigkeit auch für die Prodd. einer Rk. von Bedeutung sein, wenn er eine Nebenrk. beschleunigt. Dies ist der Fall bei der Zers. des Hydroxylamins in alkalischer Lsg. Dieselbe verläuft ohne Katalysator nach der Gleichung $3NH_3O = NH_3 + N_2 + 3H_2O$. Bei Ggw. von Pt-Schwarz wirkt 1 Mol. NH_3O auf den N oxydierend, und es entsteht vorwiegend N_2O nach der Gleichung $4NH_3O = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O$. Pt scheint hier als O-Überträger zu wirken unter vorübergehender Bildung eines niedrigen Oxyds. Dagegen spricht, daß auch sauerstofffreies Hydrazinsulfat unter Abscheidung von N durch Pt katalysiert wird. Um auch hier einen Oxydationsvorgang anzunehmen, müßte man das W. mit in die Gleichung einbeziehen. *Ba.*

S. Tanatar. Katalyse des Hydrazins [3]). — Während Hydrazinsulfat in heißer wäss. Lsg. mit Pt in der Richtung $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$ katalysiert wird, verläuft die Zers. des freien Hydrazins nach der Gleichung $2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$. Daß keine Verb. NH entsteht, wird durch einen Diffusionsversuch des N,H-Gemisches bewiesen. In Ggw. von NaOH gilt die Gleichung $3N_2H_4 = 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$. Eine Zers. nach der Gleichung $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$ findet nicht statt. *Ba.*

L. Pissarjewsky. Katalyse der Salze der Übersäuren [4]). — Die übersauren Salze zers. sich bei Berührung mit platinierten Pt-Elektroden; dieselben machen auch in wäss. Lsg. H_2O_2 frei nach der Gleichung: $H_2WO_5 + H_2O \rightleftarrows H_2WO_4 + H_2O_2$. Vf. sucht zwischen beiden

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 565—600. — [2]) Daselbst 40, 475—480. — [3]) Daselbst 41, 37—42. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 341—346.

Vorgängen einen Zusammenhang. Es wurde die Katalyse von $NaBO_3$, KVO_4 und $K_3V_5O_8$ untersucht. Parallel damit wurde die Konz. des freien H_2O_2 durch Ausschütteln mit Ä. bestimmt. Es ergibt sich, daß, wo die Konz. des freien H_2O_2 kleiner ist, auch die Geschwindigkeit der Zers. bei der Katalyse geringer gefunden wird. *Ba.*

S. W. Young. Über die Hemmung chemischer Reaktionen durch fremde Stoffe. I. [1]). — In dieser als vorläufig zu betrachtenden Mitteilung wird die Einw. fremder Stoffe auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Natriumsulfit untersucht. Eine solche Einw. konnte nur bei der Oxydation mit Sauerstoff nachgewiesen werden; die Oxydationsgeschwindigkeit durch Stickoxydul und Stickoxyd ist gegen Zusätze unempfindlich. Dagegen wird die Oxydation durch Sauerstoff von einer großen Zahl von Stoffen beeinflußt. Untersucht werden: Brucinhydrochlorid, Chininbisulfat, Morphinhydrochlorid, Atropinsulfat, Rohrzucker, Glycerin, Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid, Natriumacetat, Pyrogallol, Resorcin, p-Oxybenzoësäure, Hydroxylaminhydrochlorid, Äthylalkohol. Alle diese Stoffe wirken als negative Katalysatoren, und in Verb. mit Beobachtungen anderer glaubt Vf. annehmen zu können, daß fast alle organischen Substanzen und viele anorganische N-haltige Stoffe diese Wirkung ausüben. Die Hemmung ist stärker in alkalischer als in neutraler und in saurer Lsg. In einer weiteren Versuchsreihe wird die kleinste Menge des Zusatzes bestimmt, welche noch einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat. Als Grenze für Brucinhydrochlorid in alkalischer Lsg. wird eine $\frac{1}{2\,600\,000}$ mol. Konz. gefunden. Ganz allgemein wurden bei diesen Beeinflussungen anfängliche Beschleunigungen gefunden, deren Untersuchung und Deutung demnächst von dem Vf. unternommen werden wird. *Ba.*

Fr. Meyer. Verlangsamte Verbindung von Säuren und Basen. [Vorläufige Mitteilung] [2]). — Vf. hat beobachtet, daß, wenn man eine Lsg. von KOH in eine einseitig geschlossene Bürette füllt und diese umgekehrt in eine konz. Lsg. von H_2SO_4 von gleicher D. eintaucht, die Neutralisation wochenlang dauert. Verfährt man umgekehrt oder kühlt man die Säure nicht, so verläuft die Rk. sehr rasch. *Ba.*

Adrian J. Brown. Enzymwirkung [3]). — Vf. hat früher gefunden, daß die Geschwindigkeit der Zuckervergärung mit Hefe graphisch durch eine Gerade dargestellt wird und diesen Befund, nach dem die Vergärung im Gegensatz zu anderen Enzymwirkungen dem Massenwirkungsgesetze nicht folgte, mit der Lebenstätigkeit der Hefezellen erklärt. Der Buchnersche Nachweis, daß auch die Vergärung eine Enzymwirkung ist, widersprach dieser Erklärung. Vf. stellt deshalb vergleichende Nachprüfungen verschiedener Enzymrkk. an. O'Sullivan und Thompson [4]) hatten aus der graphischen Darst. ihrer Geschwindigkeitsmessungen entnommen, daß die Spaltung des Rohrzuckers mit Invertase dem Massenwirkungsgesetze folge. Die Nachprüfung ergibt, daß dies nicht zutrifft, daß vielmehr bei kurzen Einww. gleiche Mengen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 297—327. — [2]) Chemische Zeitschr. **2**, 92—93; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1401. — [3]) Chem. Soc. J. **81**, 373—388. — [4]) Transactions **57**, 865; JB. f. 1890, S. 2366.

(und nicht gleiche Bruchteile) in gleichen Zeiten invertiert werden. Bei längerer Einw. übt der entstehende Invertzucker, wie nachgewiesen werden konnte, einen hemmenden Einfluß aus und kompliziert den Reaktionsverlauf. Ganz ähnlich steht es mit der Vergärung durch Hefe, für welche O'Sullivan [1]) nur irrtümlich das Massenwirkungsgesetz bestätigt zu haben glaubte. Es zeigt sich beim Vergleich verschiedener Versuchsreihen, daß auch hier, dem früheren Befunde des Vfs. entsprechend, in gleichen Zeiten ungefähr gleiche Zuckermengen umgesetzt werden. Zur Deutung dieses abweichenden Verhaltens der Enzymrkk. nimmt Vf. an, daß es bei denselben nicht nur auf das Zusammentreffen der Moll. ankomme, sondern daß eine Zwischenverb. von Enzym und Zucker gebildet wird, welche eine gewisse Zeit bestehen bleibt. *Ba.*

Horace T. Brown und T. A. Glendinning. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Stärke durch Diastase und einige Bemerkungen über Enzymwirkung [2]). — Vf. findet bei der Inversion der Stärke, deren Geschwindigkeit er durch Messung des Reduktionsvermögens verfolgt, ähnliche Verhältnisse, wie Brown [3]) bei der Zuckerinversion durch Invertase, nämlich anfänglich linearen, später logarithmischen Verlauf. Er stellt zur Deutung dieser Abweichung vom Massenwirkungsgesetz die Hypothese auf, daß in Lsg. außer dem freien Zucker und dem freien Enzym vorhanden sind: Komplexe, die durch Verb. von Zucker mit Enzym entstehen, die Prodd. der Hydrolyse der Zuckerart und freie Wasserionen bzw. dissoziierte Wassermoll., von denen die eigentliche Hydrolyse ausgeht. So lange die Konz. der unveränderten Zuckerart sehr groß ist im Vergleich mit dem Enzymkomplex, wird dieser fast konstant bleiben, und in gleichen Zeiten werden gleiche Mengen invertiert werden, d. h. die Kurve wird geradlinig verlaufen. Wenn aber die Konz. der Zuckerart sich der des Komplexes nähert, dann wird der Komplex nach dem Massenwirkungsgesetze abnehmen und die Inversion logarithmisch verlaufen. *Ba.*

Aristides Kanitz. Einfluß der Hydroxylionen auf die tryptische Verdauung [4]). — A. Dietze [5]) hatte beim Aufsuchen des Optimums der Verdauung von Fibrin durch Trypsin bei Ggw. von OH-Ionen gefunden, daß innerhalb der Gruppe der alkalischen Erden die Beschleunigung lediglich durch OH-Ionen bedingt wird, daß aber K_2CO_3 sich in seiner Einw. auf das Ferment wesentlich anders verhält. Vf. berechnet nun aus der Hydrolyse die OH-Ionenkonz. in K_2CO_3-Lsgg. im Vergleich mit den Erdalkalihydroxyden und kommt zu dem einfacheren Resultat, daß die tryptische Verdauung den optimalen Verlauf nimmt in Lsgg., welche in bezug auf OH-Ionen $^1/_{70}$- bis $^1/_{200}$ n sind. *Ba.*

Carl Kullgren. Studien über die Inversion [6]). — Es wird beobachtet, daß auch rein wäss. Rohrzuckerlsgg. invertiert werden; die Konstante dieser Inversion nimmt mit der Zeit stark zu. Dasselbe zeigt sich bei der Inversion durch die meisten Salze. Nur für 100° läßt sich dieses Verhalten durch eine Säurebildung des Invertzuckers erklären,

---

[1]) Transactions **61**, 926; JB. f. 1892, S. 2308. — [2]) Chem. Soc. J. **81**, 388—400. — [3]) Siehe vorangehendes Referat. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **37**, 75—80. — [5]) Inaug.-Diss. Leipzig 1900. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 407—426.

welche der Konz. desselben nahezu proportional ist. In Gang gebracht wird die Inversion durch die H-Ionen des W. und des Rohrzuckers. Auch bei der Inversion durch Salze wird Säure gebildet, die den Inversionsverlauf beschleunigt. Je mehr hydrolysiert das Salz ist, um so geringer ist die relative Zunahme des Inversionskoëffizienten. *Ba.*

Hermann Neuendorf in Berlin. Verfahren zur Herstellung von druckfesten und widerstandsfähigen Trägern für katalytische Substanzen. [D. R.-P. Nr. 127846][1]). — Man stellt Träger für katalytische Substanzen dar, indem man auf Salze des *Ba*, *Sr* oder *Ca* bei hoher Temperatur SO_2, Luft und Wasserdampf bzw. H_2SO_4-Dämpfe einwirken läßt. *Gthr.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung poröser und widerstandsfähiger Träger für katalytische Substanzen. [D. R.-P. Nr. 131871][2]). — Oxyde und Hydroxyde, sowie solche Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Metalle, die eine flüchtige Säure enthalten, werden mit Salzen aus flüchtigen Basen und schwer- oder nichtflüchtigen Säuren gemischt und erhitzt, bis keine gas- bzw. dampfförmigen Prodd. mehr entweichen. *Gthr.*

Dr. Wilh. Majert in Berlin. Verfahren zur Darstellung platinierter Kontaktsubstanzen. [D. R.-P. Nr. 134928][3]). — Man tränkt die zu platinierenden Substanzen mit einer Lsg. eines *Pt*-Salzes in *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Aceton* oder *Essigäther* und scheidet das Pt durch Verbrennen des Lösungsmittels ab. *Gthr.*

---

[1]) Patentbl. 23, 469. — [2]) Daselbst, S. 1091. — [3]) Daselbst, S. 1608.

Anorganische Chemie.

Allgemeine analytische Methoden.

Allgemeines. — Karl v. Buchka. Lehrbuch der analytischen Chemie. Erster Teil: Qualitative Analyse. 2. Auflage [1]). — Durch die Herausgabe dieses Buches hat Vf. in erster Linie ein Werk schaffen wollen, das dazu berufen ist, dem Studierenden die im Laboratorium erworbenen Kenntnisse durch häusliches Studium zu festigen und zu vertiefen. Im Gegensatz zu den für den Laboratoriumsgebrauch bestimmten analytischen Werken, die in möglichst kurzer Darstellung bzw. in Tabellenform die analytischen Eigenschaften der Elemente aufzählen und den Gang der qualitativen Analyse abhandeln, wird hier dem Studierenden in ausführlicherer Schilderung eine Einführung in die chemische Analyse geboten. In den einleitenden Abschnitten werden zunächst die Aufgaben der analytischen Chemie, ihre Bedeutung und ihre Methoden besprochen und Bemerkungen allgemeinerer Natur über die Analyse, über Fällung, Farbe und Löslichkeit von Niederschlägen, Abscheidung von Gasen, Farbenrkk., Empfindlichkeit der Rkk., über den systematischen Gang der Analyse, quantitative Analyse und über Reagenzien angeschlossen; es folgt alsdann eine kurze Übersicht über die historische Entwickelung der analytischen Chemie. Darauf werden die analytisch wichtigen Rkk. der Metalle und Metalloide besprochen, wobei den einzelnen Elementengruppen das allgemeine Verhalten der zugehörigen Elemente vorangestellt ist. Auch die seltenen Elemente mit ihren hauptsächlichsten Erkennungsrkk. haben Erwähnung gefunden. Der Erläuterung des analytischen Verhaltens der einzelnen Elemente sind kurze Angaben über physikalische Konstanten, über Vorkommen in der Natur sowie historische Angaben vorausgeschickt. Von dem sich alsdann anschließenden systematischen Gang der qualitativen Analyse ist hervorzuheben, daß auch die Bunsenschen Flammenrkk. (mit dem Kohlestäbchen, dem Asbestfaden und der Platinspirale) Aufnahme gefunden haben. Der Überblick über den Analysengang ist durch Beigabe von Tabellen erleichtert; durch ein ausführliches Sachregister wird der Wert des Buches als Nachschlagewerk erhöht. Die neueren Lehren der physikalischen Chemie (Theorie der Lösungen, Massenwirkungsgesetz) haben in dem Buche keine Berücksichtigung gefunden. *Schr.*

---

[1]) Leipzig u. Wien, Verlag von Franz Deuticke, 1902, XV u. 264 Seiten.

Karl Anton Henniger. Chemisch-analytisches Praktikum behufs Einführung in die qualitative Analyse [1]). — Das Buch ist in erster Linie als Hilfsmittel für den analytischen Unterricht in höheren Schulen gedacht; die Darstellung ist die in älteren Werken über diesen Gegenstand übliche; die neueren Theorien der physikalischen Chemie haben keine Berücksichtigung gefunden. In den einleitenden Abschnitten werden zunächst die Bildung und die allgemeinen Eigenschaften der Salze, die chemischen Vorgänge beim Auflösen chemischer Stoffe in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, beim Aufschließen unlöslicher Stoffe ($PbSO_4$, $CaSO_4$, $AgCl$, Silikate, Fluoride usw.) und bei der Herstellung der Borax- und Phosphorsalzperlen besprochen. Alsdann werden die für die Analyse wichtigeren Rkk. der Säuren und Basen erläutert; zuletzt folgt ein Überblick über den Gang der qualitativen Analyse unbekannter Stoffe. Als Anhang sind dem Buche eine Übersicht der zur Ausstattung eines qualitativen Unterrichtslaboratoriums erforderlichen Geräte und Chemikalien, sowie kurze Hinweise auf die zweckmäßige Konz. der zu verwendenden Lösungen beigegeben. Durch die zwischen die einzelnen Kapitel eingeschalteten Wiederholungsfragen soll dem Schüler die Erlernung und Festigung des Tatsachenmaterials erleichtert werden. Der Inhalt des Buches ist umfangreicher als es für höhere Schulen erforderlich ist, für den Studierenden der Chemie andererseits nicht ausreichend. Bei einer Neuauflage ist zu wünschen, daß in der Anordnung des Stoffes einige Änderungen vorgenommen werden; z. B. gehört die Aufschließung unlöslicher Stoffe nicht in die einleitenden Kapitel, sondern zweckmäßig zum Gang der Analyse; auch stilistische Mängel (der Plural von Alkali und Erdalkali heißt Alkalien bzw. Erdalkalien, nicht die Alkalis und Erdalkalis) würden zu beseitigen und sachliche Berichtigungen vorzunehmen sein. *Schr.*

Hugo Schwanert. Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner. 4. Auflage [2]). — Das Buch soll, wie schon der Titel sagt, als Anleitung zur Ausführung praktisch-chemischer Arbeiten sehr mannigfaltiger Art dienen. Der erste Abschnitt behandelt das analytische Verhalten unorganischer Stoffe, einschließlich einiger seltener Elemente. Darauf folgt eine umfangreichere Besprechung der Eigenschaften und Erkennungsrkk. einer größeren Anzahl organischer Substanzen (organische Säuren, Kohlenhydrate, Benzol und dessen wichtigere Derivate, Alkaloide und physiologische Stoffe). Der systematische Gang der qualitativen Analyse wird im nächsten Kapitel an der Hand von Tabellen kurz erläutert; ein weiteres Kapitel ist der Darstellung und Prüfung anorganischer und organischer Präparate gewidmet. Daran schließen sich zwei Abschnitte über Gewichts- und Maßanalyse an; für den Nahrungsmittelchemiker ist das folgende Kapitel bestimmt, welches die Untersuchungsverfahren für W., Wein, Bier, Milch, Butter und Mehl behandelt. Auch die Ausmittelung von unorganischen und organischen Giften und von Blut ist mit aufgenommen, und im letzten Kapitel werden zoochemische Untersuchungen

---

[1]) Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, 1902, VIII und 127 Seiten. — [2]) Daselbst 1902, XVIII und 412 Seiten.

über Fette, Proteïnstoffe, Milch, Magensaft, Galle, Blut, Harn, Fleisch und Exkremente besprochen. *Schr.*

G. Meillère. Über analytische und graphische Faktoren [1]). — Vf. bespricht die Vorteile des von Lalande zuerst vorgeschlagenen Verfahrens, Analysenergebnisse mit Hilfe von Kurven, die man zuvor aus Versuchen mit bekannten Substanzmengen abgeleitet hat, zu ermitteln. Besonders bei volumetrischen Bestimmungen ist dieses Verfahren sehr zweckmäßig; bei kolorimetrischen Bestimmungen, bei denen keine genaue Proportionalität zwischen der Farbintensität und der Menge des Farbstoffs besteht, sind die Versuche mehrfach zu wiederholen. Anschließend wird beschrieben, in welcher Weise die Bestimmung des Harnstickstoffs und von Ammoniumsalzen mittels Hypobromit, sowie von Phosphorsäure mittels Ammoniummolybdat auszuführen ist. *Schr.*

Wilder D. Bancroft. Analytische Chemie und Phasenregel [2]). — Vf. hat vor der Neuyorker Sektion der amerikanischen chemischen Gesellschaft einen Vortrag über die Beziehungen der analytischen Chemie zur physikalischen Chemie gehalten. Für die verschiedenen analytischen Verfahren wird die wissenschaftliche Erklärung und Begründung auf physikalisch-chemischer Grundlage, insbesondere unter Bezugnahme auf die Phasenregel, gegeben. Von einer eingehenden Beschäftigung mit der allgemeinen Chemie haben die analytischen Chemiker eine Förderung ihres Arbeitsgebietes in gleichem Maße zu erwarten, als die Beherrschung der analytischen Chemie für die physikalischen Chemiker von Vorteil ist. *Schr.*

Theodor Paul. Die chemischen Untersuchungsmethoden des deutschen Arzneibuches. Bericht über die wissenschaftliche Tätigkeit des vom 5. bis 15. August 1901 an der Universität Tübingen abgehaltenen Fortbildungskursus für Apotheker [3]). — Die im deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen allgemeinen Methoden zur Bestimmung des spez. Gew., des Smp., Sdp., die zur Prüfung von Thermometern, zur Herstellung von Maßgeräten, ferner die beim Trocknen und Veraschen von Niederschlägen üblichen Verfahren, die maßanalytischen Methoden, soweit diese für den Apotheker von Bedeutung sind, und die Theorie der Indicatoren werden beschrieben unter Bezugnahme auf die in dem Kursus durchgenommenen Übungsbeispiele. *Schr.*

Bertram Blount. Die vorgeschlagenen Vereinbarungen für analytisch-chemische Methoden [4]). — Vf. beschäftigt sich mit der in England geplanten Einführung von Vereinbarungen über chemische Untersuchungsmethoden. Im allgemeinen nimmt er einen ablehnenden Standpunkt ein, hat aber für besondere Fälle, wie z. B. für Untersuchung von Nahrungs- und Futtermitteln, Düngemitteln, sowie für technische Untersuchungen nichts dagegen einzuwenden. Zweckmäßiger ist es, die Zuverlässigkeit der bekannten und neu hinzukommenden Verfahren zu prüfen, etwaige Fehlerquellen festzustellen und im übrigen dem einzelnen Chemiker die Auswahl der Methode zu überlassen. *Schr.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 469—471. — [2]) J. physic. Chemistry 6, 106—117. — [3]) Tübingen 1902, in Kommission bei Franz Pietzker; Ref. Chem. Centr. 73, I, 493—494. — [4]) Chem. News 86, 177—179; Analyst 27, 318—324.

E. Salvioni. Gewichtsbestimmungen von kleinen Massen [1]). — Durch Messen der Durchbiegung von feinen elastischen Drähten oder Bändern mittels eines mit Okularmikrometer versehenen Mikroskopes läßt sich das Gewicht kleiner Massen bestimmen. Ein 10 mm langer Glasfaden von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser vermag ein Gewicht von 100 mg zu tragen, und dieses Gewicht kann bei einer Vergrößerung von 1 : 100 auf etwa 0,001 mg genau bestimmt werden. An Stelle des Glasfadens kann eine feine Sprungfeder aus Stahl treten. Der App. ist von einer hermetisch geschlossenen Kapsel umgeben, in welche das Mikroskop und ein Stäbchen zum Verschieben der Lasten durch Öffnungen mit Kautschukdichtung eingeführt werden. *Schr.*

G. Meillère. Über den Gebrauch von Trockenschränken mit einer Temperatur von 37° in der analytischen Chemie [2]). — Die in der Bakteriologie üblichen Brutschränke, deren Temperatur 37° beträgt, lassen sich auch vorteilhaft bei der chemischen Analyse, namentlich zur Bestimmung von Trockenrückständen im Vakuum und von Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat, sowie zum Verdampfen von Lösungsmitteln wie Toluol und Amylalkohol verwenden. In gegorenen Fll. läßt sich der Gehalt an Extrakt, sowie an Glycerin unter Zuhilfenahme dieser Trockenschränke bestimmen. Das Absitzenlassen von Niederschlägen wie $BaSO_4$, $AgCl$, Ca-Oxalat, NH_4MgPO_4 bei Temperaturen von 35 bis 38° während 24 Stunden ist demjenigen bei Wasserbadtemperatur vorzuziehen, da die Niederschläge weniger Fremdstoffe als in letzterem Falle enthalten und sich doch gut dekantieren, centrifugieren und filtrieren lassen. Besondere Vorteile bieten sich bei der Phosphorsäurebestimmung, wo der mit Ammoniummolybdat erhaltene Niederschlag nach 24stündigem Absitzen bei 35 bis 38° centrifugiert, mit A. und A. + Ä. ausgewaschen, getrocknet und in dem Centrifugiergefäß unmittelbar gewogen werden kann. Die Phosphorsäuremenge kann an einer Kurve, die mit Hilfe von besonderen Versuchen zu ermitteln ist, abgelesen werden. *Schr.*

F. Steinitzer. Die Verwendung der Centrifuge für quantitative Analysen [3]). — Um das Centrifugieren von Niederschlägen in allgemeinerem Umfange in der Gewichtsanalyse zu ermöglichen, hat Vf. ein Schleudergefäß konstruiert, das aus einem Glasrohr und einem mittels Gummiring und Bajonettverschluß aufsetzbaren Konus aus Glas, Porzellan oder Platin besteht. Die Fällung wird gleich in dem Schleudergefäß vorgenommen, alsdann wird centrifugiert, die klare Fl. abgegossen und der Niederschlag durch Aufgießen von Waschflüssigkeit und erneutes Centrifugieren ausgewaschen und in dem Konus gewogen. Zur Trennung von nicht mischbaren Fll., die sich nur schwierig absetzen wollen, centrifugiert der Vf. dieselben in einem nach seinen Angaben gefertigten Scheidetrichter. Mit Vorteil wird dieses Verfahren zur Scheidung von 2 Fll. beim Ausschütteln von Alkaloiden, zur Prüfung von Wein auf fremde Farbstoffe usw. verwendet. *Schr.*

Qualitative und Gewichtsanalyse. — L. L. de Koninck. Eine neue Reaktion für Mangan, Nitrate, Chlorate, Bleisuperoxyd usw. Die

[1]) Il nuovo Cimento [5] **3**, 386; Naturw. Rundsch. **17**, 504. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **16**, 526—528. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 100—105.

Zusammensetzung der Perchlorüre des Bleis und des Mangans [1]). — Eine dunkelgrün-schwarze Lsg. mit gelblichem Stich von $MnCl_4$ oder H_2MnCl_6 wird erhalten, wenn man eine Mn-Verb. in rauchender HCl auflöst, aufkocht und 1 bis 2 Tropfen HNO_3 (spez. Gew. 1,35 bis 1,40) zugibt. An Stelle der HNO_3 können auch die Nitrate, Chlorate, Hypochlorite, Chromate, PbO_2, nicht dagegen $NaBrO_3$, $KClO_4$, Na_2O_2, KSO_4, Br, Mennige und $NaNO_2$ treten. In konz. HCl ist H_2MnCl_6 sehr beständig, durch anhaltendes Kochen oder Zusatz von H_2O wird es zersetzt. Läßt man konz. HCl auf Mennige einwirken, so entsteht eine Verb., der man bisher die Formel $PbCl_4$ gegeben hat und die in der HCl mit gelber Farbe gelöst bleibt. Da die Verb. nicht die obige Mn-Rk. liefert, scheint die Formel $PbCl_4$ nicht richtig zu sein, und es ist folgende Umsetzung anzunehmen: $Pb_3O_4 + 8\,HCl = 2\,PbCl_3 + PbCl_2 + 4\,H_2O$. Vielleicht findet aber auch eine Wechselzersetzung in folgendem Sinne statt: $2\,PbCl_4 + Mn_2Cl_4 \rightleftarrows 2\,PbCl_2 + 2\,MnCl_4$. *Schr.*

E. Knoevenagel und E. Ebler. Über die Anwendbarkeit der Hydroxylamin- und Hydrazinsalze in der qualitativen Analyse. [Ein neuer Trennungsgang in der Schwefelwasserstoffgruppe.] [2]). — Durch Kombination von Fällungen in natronalkalischer, ammoniakalischer und saurer Lsg. bei Ggw. von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen und auch von H_2O_2 lassen sich 2 Trennungsverfahren der Elemente der H_2S-Gruppe gemäß nachstehenden Tabellen durchführen. — Die neuen Verfahren haben den Vorzug, daß eine vollständig sichere Trennung des Hg von Sn, As und Sb ermöglicht, und daß bei Verfahren I die Herstellung des $(NH_4)_2S$-Auszuges gänzlich vermieden wird. Ferner sind Au und Pt von vornherein in verschiedenen Untergruppen enthalten, so daß die schwierige und zeitraubende Trennung der Elemente dieser beiden Untergruppen in Wegfall kommt.

Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

I. Fällung mit Natronlauge und Hydrazin-Chlorhydrat (oder -Sulfat)

- Niederschlag: Cu, Hg, Bi, Cd, Au, Pt mit HNO_3 behandelt:
  - Niederschlag: Au, Pt in $HNO_3 + HCl$ gelöst und mit Hydroxylamin-chlorhydrat und NaOH gefällt:
    - Niederschlag: Au
    - Filtrat: Pt
  - Filtrat: Cu, Hg, Bi, Cd mit NH_3 gefällt:
    - Niederschlag: Bi
    - Filtrat: Cu, Hg, Cd mit Hydrazin- oder Hydroxylamin-Chlorhydrat gekocht:
      - Niederschlag: Hg
      - Filtrat: Cu, Cd mit HCl angesäuert und mit Rhodankalium erwärmt:
        - Niederschlag: Cu
        - Filtrat: Cd
- Filtrat: Pb, Sn, As, Sb, Mo mit H_2S gesättigt:
  - Niederschlag: Pb
  - Filtrat: Sn, As, Sb, Mo mit verd. H_2SO_4 angesäuert und nach bekannten Methoden getrennt

[1]) Belg. Acad. Bull. 16, 94—98. — [2]) Ber. 35, 3055—3067.

II. Fällung mit NH_3 und H_2O_2

- Niederschlag: Sn, Pb, Bi mit $Na_2CO_3 + (NH_4)_2S$ erwärmt:
  - Niederschlag: Pb, Bi in HNO_3 gelöst, eingedampft und mit H_2O versetzt:
    - Niederschlag: Pb
    - Filtrat: Bi
  - Filtrat: Sn
- Filtrat: Cu, Cd, Hg, As, Sb, Pt, Au, Mo nach Wegkochen des H_2O_2 mit Hydroxylaminchlorhydrat erwärmt:
  - Niederschlag: Hg, Au (Pt)
  - Filtrat: Cu, Cd, As, Sb, Mo (Pt) mit $MgCl_2$ versetzt:
    - Niederschlag: As
    - Filtrat: Cu, Cd, Sb, Mo (Pt) mit Rhodankalium erwärmt:
      - Niederschlag: Cu
      - Filtrat: Cd, Sb, Mo (Pt) mit $(NH_4)_2S$ erwärmt:
        - Niederschlag: Cd
        - Filtrat: Sb, Mo (Pt)

Schr.

Mansier. Das Filtrierpapier als Ursache für Fehler in der analytischen Chemie. I. Das Festhalten chemischer Stoffe auf Papier und Baumwolle [1]). — Beim Filtrieren von Lsgg. durch Filtrierpapier wird ein Teil des gelösten Stoffes durch das Filter zurückgehalten. Methylenblau und Eosin haften so fest, daß sie selbst durch siedendes W. nicht wieder vollständig ausgewaschen werden können. Aus 10 ccm $^1/_1$ n-Natronlauge wurden durch ein Filter von 15 cm Durchmesser 5 Proz. des NaOH absorbiert, aus $^1/_{100}$ n-Natronlauge sogar 50 Proz. Entsprechende Änderungen im Gehalt treten bei Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit auf. Die Absorptionswirkung ist noch größer, wenn man das Filtrierpapier in der Lauge mazeriert, dagegen geringer, wenn man Papierstreifen nur eintauchen läßt. Auch die alkalischen Erden und die Alkalicarbonate werden durch Filtrierpapier zurückgehalten, NaCl dagegen nicht; aus $CaCl_2$-Lsgg. wird Ca, aber kein Cl, aus $HgCl_2$-Lsgg. das Hg in größerer Menge als das Cl festgehalten. Auch Phenol und die Lsgg. vieler Alkaloide, wie salzsaures Morphin, neutrales Chininsulfat, Strychninsulfat, Atropinsulfat, Pilocarpinnitrat und Narceïnchlorhydrat, werden ihren Lsgg. teilweise entzogen. Die gleiche Absorptionswirkung wie Filtrierpapier übt auch Watte aus. *Schr.*

Mansier. Das Filtrierpapier als Ursache für Fehler in der analytischen Chemie. II. Ungleiche Verteilung von Lösungen auf dem Papier infolge von Kapillarität [2]). — Läßt man einen Tropfen einer Farbstofflsg. auf Filtrierpapier sich ausbreiten, so ist die äußere Zone farblos; ebenso steigt in Filtrierpapierstreifen, welche in Farblsgg. eintauchen, der Farbstoff nicht so hoch als die Fl. empor. Die gleiche Erscheinung einer „oberen neutralen Zone" beobachtet man beim Eintauchen von Filtrierpapier in $^1/_1$ n- oder $^1/_{10}$ n-H_2SO_4, in Lsgg. von NaOH, Tannin, $FeSO_4$ und Pb-Acetat, dagegen nicht bei Lsgg. von K_4FeCy_6, K_3FeCy_6 und KJ. Fließen 2 Tropfen von KJ und Pb-Acetatlsg. auf Filtrierpapier zusammen, so wird das KJ vollständig durch das Pb-

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 60—64. — [2]) Daselbst, S. 116—120.

Acetat verdrängt, ebenso K_4FeCy_6 durch $FeCl_3$ und Antipyrin durch $FeCl_3$. Beim Eintauchen von Filtrierpapierstreifen in Lsgg. von salzsaurem Morphin oder Glucose wurde beobachtet, daß die der neutralen Zone benachbarten Teile reicher an dem absorbierten Stoff wären, als die der Lsg. am nächsten befindlichen Teile; dies gilt für den Fall, daß die Papierstreifen vor der Untersuchung zunächst getrocknet wurden; geschah dagegen die Untersuchung der Streifen in feuchtem Zustande, so wurde die umgekehrte Verteilung beobachtet. Sind mehrere Stoffe in der Lsg. enthalten, so steigt der in geringerer Menge vorhandene rascher empor, was sich an Lsgg. von $CoCl_2$ und $CuCl_2$ oder Ur-Nitrat und $CoCl_2$ leicht zeigen läßt. Der Absorptionswirkung des Filtrierpapiers wegen ist bei der Anstellung von Tüpfelrkk. zu beachten, daß die beiden Flüssigkeitstropfen tief ineinander eindringen, weil im anderen Falle eine Rk. gar nicht eintreten kann. Aus verd. Lsgg. können Alkaloide beim Filtrieren vollständig absorbiert werden; dies ist bei gerichtlich-chemischen Analysen besonders zu beachten. Lsgg., die titriert werden sollen, dürfen nicht zuvor filtriert werden. Wird ein fester Stoff mit einem Lösungsmittel ausgezogen und soll der Gehalt der Lsg. durch Titration ermittelt werden, so ist zu beachten, daß die zuerst ablaufenden Teile des Filtrats verdünnter sind als die später filtrierenden. Um die Absorptionswirkung des Filtrierpapiers möglichst zu verringern, sind möglichst kleine Filter zu verwenden. *Schr.*

Elektroanalyse. — Wilhelm Lange. Zur Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie [1]). — Von Hart und Croasdale [2]) wurde vorgeschlagen, die Elektrolyse von $CuSO_4$ dadurch zur Grundlage der Acidimetrie zu machen, daß man die dem ausgeschiedenen und gewogenen Cu äquivalente H_2SO_4-Menge zur Titerstellung der Lauge verwendet. Damit das Cu in einer zur Wägung geeigneten Form niedergeschlagen wird, muß der reinen $CuSO_4$-Lsg. HNO_3, welche bei der Elektrolyse zu NH_3 reduziert wird und sich mit der H_2SO_4 verbindet, zugesetzt werden. Man muß deshalb zuvor den Wirkungswert der HNO_3 zur Lauge bestimmen und bei der Titration der elektrolysierten Fl. als NH_3 in Abrechnung bringen. Die zugesetzte HNO_3-Menge soll 10 bis 30 Proz. der auszufällenden Cu-Menge betragen. *Schr.*

Dauvé. Über die Erkennung des Endes einer Elektroanalyse in einigen besonderen Fällen [3]). — Um festzustellen, ob aus einer Lsg. das darin enthaltene Cu vollständig elektrolytisch abgeschieden ist, nimmt man entweder eine Prüfung mittels K_4FeCy_6-Lsg. (1:200) auf einer weißen Porzellanschale als Unterlage vor, oder man hängt 2 an einem Ebonitstab befestigte, als Elektroden dienende Platindrähte in die Lsg. Vorhandenes Cu schlägt sich an der Kathode nieder und wird an der Färbung des Drahtes, die durch Vergleich mit dem anderen Draht besonders leicht festzustellen ist, erkannt. Das Verfahren ist auch zur Erkennung anderer Metalle, deren Färbung von der des Platins verschieden ist, anwendbar. *Schr.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 609—610. — [2]) Daselbst 31, 190 und 33, 455. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 371—372.

Dauvé. Über eine einfache Vorrichtung zum Auswaschen ohne Stromunterbrechung bei der Elektroanalyse [1]). — Nachdem die Ausfällung der Metalle beendet ist, läßt man aus einem oberhalb der Elektrolysenschale befindlichen Gefäß mit Mariotteschem Verschluß in dem Maße W. zufließen, als die Fl. durch einen in die Schale eintauchenden Heber abfließt. Die Vorrichtung ist auch bei solchen Elektrolysen, bei denen die Fl. erhitzt werden muß, brauchbar. *Schr.*

Max Krause. Platinelektroden für die Elektrolyse [2]). — Die Elektrode ist ein aufgeschnittener, an einen Pt-Draht angeschweißter Pt-Cylinder, der unten so zugeschnitten ist, daß er 3 spitze Füße hat, mit denen er auf dem Boden des Elektrolysiergefäßes (Becherglas) steht. Sie eignet sich vorzüglich für Cu-Bestimmungen bei Zuckeranalysen in der Zucker-, Stärke- und Gärungschemie. Käuflich bei W. C. Heraeus, Hanau. *H. D.*

B. Neumann. Elektroden für Elektroanalyse [3]). — Die von Krause [4]) beschriebenen Elektroden sind weder neu noch praktisch. Vf. bespricht die verschiedenen Elektrodenformen und zieht die Drahtnetzelektroden mit Recht allen anderen vor. *H. D.*

Franz Hanamann. Ein Apparat für elektrolytische Zwecke [5]). — Der zur elektrolytischen Bestimmung und Trennung von Metallen dienende App. zeichnet sich von den sonst üblichen App. dadurch aus, daß die erforderlichen Nebenapp. wie der Rheostat, der Volt-Konstantapp. und die Vorrichtung zum Ein- und Ausschalten der Meßapp. zu einem einheitlichen Ganzen von großer Handlichkeit vereinigt sind. Er gestattet gleichzeitig, vorkommende Störungen leicht aufzufinden. Der App. wird vom Mechaniker Pickard, Wien X, Waldgasse 40, angefertigt. *Schr.*

Maßanalyse. — Heinrich Göckel. Die präzise Definition von chemischen Meßinstrumenten, ein wichtiger Faktor zur Wertsteigerung analytischer Arbeit [6]). — Vf. bespricht die an chemische Meßinstrumente zu stellenden Anforderungen und ihre Handhabung. Namentlich ist darauf Wert zu legen, daß auf den Geräten entsprechende Aufschriften über die Art und Weise ihres Gebrauchs und über die zugrunde liegende Maßeinheit (wahres oder Mohrsches Liter) angebracht sind; auf beigegebenen Prüfungsscheinen sind ferner etwaige Fehler und Korrektionstabellen zu vermerken und genaue Hinweise auf die Handhabung der App. zuzufügen. Bei Normallsgg. soll die Gebrauchstemperatur sowie Angaben darüber in der Aufschrift enthalten sein, ob das wahre oder Mohrsche Liter und welche Atomgewichtseinheit (O = 16, H = 1) zugrunde gelegt ist. *Schr.*

Heinrich Göckel. Über Definition von Meßinstrumenten und Maßflüssigkeiten [7]). — Als Fortsetzung einer früheren Arbeit [8]) über die Instrumente zur Bestimmung des spez. Gew. und zur Volummessung von Fll. behandelt Vf. die Instrumente zur Volummessung von Gasen.

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 300—301. — [2]) Chemikerzeit. 26, 356. — [3]) Daselbst, S. 619—620. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 398—401. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 707—715; vgl. auch JB. f. 1901, S. 149. — [7]) Chemikerzeit. 26, 159—160. — [8]) Daselbst 25, 1084; JB. f. 1901, S. 149.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

W. Kerp und J. Troeger

Für 1902

Zweites Heft

(Ausgegeben September 1908)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1908

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

Bm.	bezeichnet	Dr. *Alfred Bertheim* in Frankfurt am Main.
Br.	„	Dr. *Borries* in Berlin.
B.	„	Dr. *P. Breull* in Essen a. d. Ruhr.
H. D.	„	Dr. *H. Danneel* in Friedrichshagen bei Berlin.
Dz.	„	Privatdozent Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Gthr.	„	Regierungsrat Dr. *A. Günther* in Charlottenburg.
Kp.	„	Geh. Reg.-Rat Dr. *W. Kerp* in Charlottenburg.
Lg.	„	Dr. *W. Lange* in Berlin.
Lw.	„	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
M.	„	Privatdozent Dr. *Julius Meyer* in Berlin.
Schr.	„	Dr. *Franz Schröder* in Friedenau.
Sf.	„	Dr. *H. Sielaff* in Berlin.
Tl.	„	Dr. *W. Theel* in Spandau.
Tr.	„	Prof. Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wg.	„	Dr. *P. Waentig* in Leipzig.

Eine Teilung nach wahren ccm wird für das Azotometer nach Knop und Wagner, die Calcimeter nach Scheibler, Finkener, Dietrich, die Nitrometer nach Lunge, den CO_2-Bestimmungsapp. nach Lunge, die Gasmeßröhren zur Dampfdichtebestimmung nach Gay-Lussac, Hofmann und V. Meyer und die Gasmeßröhren zur N-Bestimmung nach Dumas, Städel, Zulkowski, Ludwig, Schiff und Gattermann gefordert. Für Büretten nach Bunte, die Rauchgasapp. nach Orsat, Lunge, Fischer und die Bürette nach Hempel wird absolute und relative Teilung vorgeschlagen, während die Bürette nach Winkler nur relative Teilung zu tragen braucht. Mit mm-Teilung sind die Bunsenschen Meßröhren und Eudiometer zu versehen. — In der Aufschrift von Maßflüssigkeiten ist die Gebrauchstemperatur zu vermerken sowie Angaben darüber zu machen, ob das wahre oder Mohrsche Liter und welche Atomgewichtseinheit zugrunde gelegt ist. *Schr.*

C. Glücksmann. Zur Theorie der maßanalytischen Indicatoren [1]). — Vf., der sich mit der von den physikalischen Chemikern geschaffenen Theorie der Indicatoren nicht einverstanden erklärt, äußert sich in einer längeren Mitteilung über die verschiedenen bei maßanalytischen Arbeiten benutzten Indicatoren. Nach Vf. ist die genaue Kenntnis der Zus. jenes Stoffes, der die Farbe veranlaßt, die Theorie der Indicatoren. *Tr.*

F. Glaser. Über Indicatoren [2]). — J. Wagner [3]) hat vorgeschlagen, die Wertigkeit der Ionen, in welche die Indicatoren zerfallen, ihrer Systematik zugrunde zu legen und verwirft die vom Vf. in seiner Monographie gebrauchte Einteilung, welche sich auf die Empfindlichkeit stützt. Eine Zusammenfassung der Indicatoren auf Grund ihrer chemischen Konstitution hält Vf. schon deshalb für unzweckmäßig, da die Konstitution vieler Indicatoren nicht bekannt ist. Außerdem kommen von den ihrer Konstitution nach bekannten Indicatoren bei dieser Einteilung solche von ganz verschiedener Anwendungsfähigkeit wie Jodeosin, Cochenille, Rosolsäure, Tropäolin 000 und Phenolphtaleïn in eine Gruppe, während Methyl- und Äthylorange einer anderen Gruppe als das ihnen im Gebrauch gleiche Dimethylamidoazobenzol angehören. Die Annahme von Wagner, daß Congorot und Methylorange ihre Indicatoreigenschaften der Fähigkeit verdanken, an die Amidogruppe Mineralsäuren anzulagern und abzuspalten, wird widerlegt. Die nach Wagner für alle amphoteren Indicatoren eigentümliche Zwischenfarbe ist bei Methylorange nur eine durch die Unempfindlichkeit bedingte Übergangsfarbe. *Schr.*

R. Hirsch. Über Titrieren mit Phenolphtaleïn in alkoholischer Lösung [4]). — Vf. zieht aus dem Verhalten von Phenolphtaleïnlsgg. bei Ggw. von A. den Schluß, daß eine eintretende Färbung nicht ohne weiteres für die Anwesenheit von freiem Alkali spricht. Aus entsprechenden Versuchen mit essigsauren, stearinsauren und ölsauren Alkalien wird gefolgert, daß die Rotfärbung einer alkoh. mit Phenolphtaleïn versetzten Seifenlsg. kein Beweis für die Ggw. von freiem Alkali ist. Die bisher übliche Bestimmung des freien Alkalis in Seife

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 40, 817—820, 841—844, 865—872, 893—898, 913—917, 937—941. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 36—42. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 27, 138; JB. f. 1901, S. 153. — [4]) Ber. 35, 2874—2877.

durch Titration der letzteren in alkoh. Lsg. gibt wegen der hydrolytischen Spaltung der Seife auch in alkoh. Lsg. falsche Werte. Der Fehler läßt sich jedoch dadurch erheblich vermindern, daß man als Kennzeichen für freies Alkali nicht den wenig intensiven Farbton, wie er durch Hydrolyse verursacht wird, ansieht, sondern erst die wesentlich intensivere Färbung einer sied. Lsg. von 5 mg Phenolphtaleïn in 100 ccm A. nach Zusatz von $^1/_{10}$ ccm n-Lauge maßgebend sein läßt. *Schr.*

Otto Schmatolla. Phenolphtaleïn als Indicator[1]). — Vf. wendet sich gegen die von R. Hirsch[2]) ausgeführten Versuche und deren Deutung. Die Schlußfolgerung von Hirsch, daß die Rotfärbung einer alkoh. Seifenlsg. mit Phenolphtaleïn keinen Beweis für die Ggw. freien Alkalis bildet, hält Vf. nicht für zutreffend und erblickt im Gegenteil in dem Ausbleiben der Rotfärbung einer mit Phenolphtaleïn versetzten alkoh. Seifenlsg. noch keinen Beweis dafür, daß die Seife frei von Alkali ist. Schon ein Zusatz von 20 Proz. A. vermag die Hydrolyse einer Seifenlsg. zu verhindern, so daß auf diese Weise der Alkaligehalt und zwar sowohl der an Ätzalkali wie der an Alkalicarbonat mit genügender Genauigkeit festgestellt werden kann. *Schr.*

C. Glücksmann. Über das Jodeosin als Indicator der titrimetrischen Sättigungsanalyse[3]). — Jodeosin zeigt ähnliche Eigenschaften wie Methylorange, ist gegen schwache Säuren indifferent. Man verwendet es am besten in Ggw. von Ä. Den Gehalt von Borsäure in Boraten sowie den P_2O_5-Gehalt in Phosphorsäurelsgg. kann man mittels Jodeosin als Indicator titrimetrisch bestimmen. Orthophosphorsäure verhält sich dem Jodeosin gegenüber wie eine einbasische Säure, Pyrophosphorsäure wie eine zweibasische Säure. Gegen CO_2 ist Jodeosin indifferent, man kann daher Carbonate direkt damit titrieren. In arsenigsauren Alkalien kann man den Alkaligehalt unter Anwendung von Jodeosin titrieren, da dieses gegen As_2O_3 indifferent ist. Bei Silikaten wie Wasserglas kann man zur Alkalibestimmung gleichfalls Jodeosin benutzen. *Tr.*

L. J. Simon. Über einen neuen Indicator für die Acidimetrie[4]). — Unter den bei der Einw. von $KHSO_4$ auf Weinsäure auftretenden Nebenprodd. hat der Vf. ein Isomeres der Pyrotritarsäure von der Zus. $C_7H_8O_3$, dem er den Namen *Isopyrotritarsäure* gibt, aufgefunden. Das Eisenoxydsalz dieser Säure, $(C_7H_7O_3)_3Fe$, $2H_2O$, ist ein für acidimetrische Zwecke sehr brauchbarer Indicator. Er bietet den Vorteil, daß sein Anwendungsgebiet dem des Phenolphtaleïns und des Helianthins zusammen gleichkommt. Die konz. wäss. Lsg. des Salzes ist rotbraun bis schwarz, die verd. orange bis gelborange gefärbt. Säuren rufen in der konz. Lsg. einen Farbumschlag nach Violett, in der verd. nach Rosaviolett hervor, letzterer entspricht dem Farbumschlag des Helianthins von Gelb nach Rot. Alkalien bewirken einen Farbumschlag von Gelborange nach Strohgelb, der dem Übergang des Phenolphtaleïns von Farblos nach Rotviolett entspricht. *Schr.*

---

[1]) Ber. 35, 3905—3907. — [2]) Vgl. das vorangehende Ref. — [3]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 40, 390—393, 773—775, 793—795. — [4]) Compt. rend. 135, 437—439.

F. Emich. Notizen über Lackmusseide [1]). — Die vom Vf. für den mikrochemischen Nachweis von Säuren vorgeschlagene blaue Lackmusseide hat die unerwünschte Eigenschaft, daß sie durch viel W. hydrolysiert und rot gefärbt wird. Durch Einlegen in Bleiessiglösung geht diese rote Seide unter Aufnahme von Bleioxyd in eine ziemlich wasserbeständige blaue Seide von etwas geringerer Empfindlichkeit gegen Säuren über. Gegen H_2S ist diese Bleioxydlackmusseide noch empfindlicher als die bei mehrtägiger Behandlung mit Bleiessig aus Seide gebildete Bleiseide; erstere gestattet noch den Nachweis von $^1/_{10000}$ mg Na_2S. — Durch Fixieren der Reagenzien auf Gespinstfasern und Beobachtung unter dem Mikroskop kann vielfach ein größeres Maß von Genauigkeit erreicht werden als durch Betrachtung des Niederschlages; z. B. unterscheiden sich die schwarzen Niederschläge von FeS, NiS und CoS dadurch, daß ersteres bei diesem Verfahren deutlich grün aussieht. *Schr.*

F. E. Hale. Die Anfangswirkung von Jod und anderen Oxydationsmitteln bei der Hydrolyse von Stärke und Dextrinen [2]). — Die in der Jodometrie vielfach beobachtete Erscheinung, daß außer einer Blaufärbung der Stärke eine Rotfärbung und gleichzeitig ein Verlust an Jod eintritt, hat der Vf. eingehend untersucht und gefunden: 1. Unreine Stärke verursacht bei der Titration von Arsenit- oder Brechweinsteinlösungen einen Jodverlust und Bildung einer mit Jod sich rotfärbenden Substanz. 2. Letztere Verb. wird auch aus unreiner Stärke durch Kochen mit $KMnO_4$ und $KHCO_3$ oder durch H_2O_2 in der Kälte oder Hitze erzeugt. 3. Reine Stärke verursacht keinen Jodverlust und gibt auch mit obigen Stoffen keine mit Jod sich rotfärbende Substanz. 4. Die in unreiner Stärke enthaltene, durch Jod sich rotfärbende Substanz bewirkt die gleiche spez. Drehung des polarisierten Lichtes wie Erythrodextrin, indessen verursacht dieses bei der Titration von Arseniten keinen Jodverlust. 5. In unreiner Stärke ist ferner eine Substanz enthalten, die sich mit Jod blau färbt, deren Jodid durch H_2SO_4 nicht gefällt wird und die eine Mittelstellung zwischen Stärke und Erythrodextrin einnimmt. Diese Substanz besteht wahrscheinlich aus Amidulin, aus welchem sich durch Hydrolyse das Erythrodextrin bildet. 6. Reines Amidulin verursacht bei der Titration von Arseniten oder Brechweinstein mit Jod einen Verlust an letzterem; in Ggw. von $KHCO_3$ wird Amidulin von Säuren, H_2O_2 und $KMnO_4$ unter Bildung einer sich mit Jod rotfärbenden Substanz angegriffen. *Schr.*

Julius Wagner. Über einheitliche Titersubstanzen [3]). — Vf. tritt für die Einführung einheitlicher Titersubstanzen ein und empfiehlt: für die Acidimetrie Na_2CO_3, für die Alkalimetrie K-Tetraoxalat und K-Bijodat, für die Oxydimetrie K-Tetraoxalat und Na-Oxalat, für die Jodometrie $KBrO_3$ und K-Bijodat, zur Einstellung von Ag-Lsgg. KCl und NaCl. Besonders wichtig erscheinen dem Vf. allgemeine Vereinbarungen über die Ausführung der Prüfung, wobei eine Genauigkeit von 1 bis 2 Prom. zu fordern ist. *Schr.*

---

[1]) Monatsh. Chem. 23, 76—80. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 100—126. — [3]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1901, II, 181—184; Ref. Chem. Centr. 73, II, 960.

L. Vanino und E. Seitter. Die Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen in der Literatur [1]). — Vff. geben eine ausführliche Übersicht über die Arbeiten, welche bisher über Maßanalyse veröffentlicht worden sind; gleichzeitig werden genaue Vorschriften über Darst. von Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen mitgeteilt. *Schr.*

Otto Schmatolla. Calciumcarbonat in der Sättigungsanalyse [2]). — Zur Einstellung der HCl empfiehlt Vf. kalt gefälltes, bei 100° getrocknetes $CaCO_3$, als Indicator Methylorange. *Tr.*

C. Rüst. Beitrag zur Titerstellung des Kaliumpermanganates mit oxalsauren Salzen [3]). — Zur Titerstellung von $KMnO_4$-Lsgg. eignet sich Manganoxalat sehr gut, da es leicht rein zu erhalten, von konstanter Zus. und nicht hygroskopisch ist. Es wird aus in siedendem H_2O suspendiertem Mn-Carbonat durch Zugabe von Oxalsäurelsg. bis zur deutlich sauren Rk. und nachfolgendes Dekantieren und Auswaschen erhalten. Nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier an der Luft hat es die Zus. $MnC_2O_4 + 2\,aq$. Das von Stolber vorgeschlagene Pb-Oxalat und auch andere Oxalate sind zur Titerstellung weniger geeignet. *Schr.*

Dupré jun. und A. von Kupffer. Über die Haltbarkeit von Kaliumtetraoxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen [4]). — K-Tetraoxalat und Na-Oxalat sind nur schwierig rein darzustellen. Weder Handelspräparate, noch die selbst hergestellten, mehrfach umkristallisierten Präparate erreichen den für Titersubstanzen erforderlichen Reinheitsgrad, da Differenzen von + 0,75 bis — 2 Proz. auftreten. Die Haltbarkeit des K-Tetraoxalats läßt sehr viel zu wünschen übrig, dagegen ist Na-Oxalat als beständig anzusehen. *Schr.*

Dupré jun. und E. Müller. Über die Verwendung von oxalsauren Salzen als Titersubstanzen für Kaliumpermanganatlösungen [5]). — Von allen Oxalaten eignet sich zur Titerstellung von Permanganatlsgg. am besten das zuerst von Sörensen vorgeschlagene Na-Oxalat sowie das Pb-Oxalat von Stolber, da sich beide längere Zeit ohne Veränderung aufbewahren lassen, indessen sind beide schwierig chemisch rein darzustellen. Da sowohl das Fe als auch die Oxalsäure des Eisenoxalats durch Permanganat oxydiert werden, und deshalb nur kleine Mengen, bei denen der Wägefehler sehr in Betracht kommt, abgewogen werden können, eignet sich dieses Salz zur Titerstellung nicht. Auch die oxalsauren Salze des Ba, Ca, Zn, sowie die Doppelsalze von K, Na und NH_4-Oxalat mit Ferrioxalat haben sich als ungeeignet erwiesen. *Schr.*

F. W. Küster und Ph. Siedler. Herstellung von Normallösungen nach dem Volumgewicht [6]). — Volumetrische Lsgg. lassen sich aus konzentrierteren Lsgg. durch Bestimmung des spez. Gew. mittels einer guten Spindel oder mäßig guten Analysenwage und nachfolgender Verdünnung mit derselben Genauigkeit und in kürzerer Zeit herstellen als auf dem bisher üblichen chemischen Wege. Zur Herstellung von normalen Lsgg. von HCl, H_2SO_4, HNO_3, KOH, NaOH, Na_2CO_3 und NH_3 haben die Vff. auf Grund der in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen enthaltenen Zahlen die Fl.-Voll. berechnet, die von einer Lsg.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 141—218. — [2]) Apoth.-Zeitg. 17, 601. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 606—608. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 352—353. — [5]) Daselbst, S. 1244—1246. — [6]) Chemikerzeit. 26, 1055—1056.

von bekanntem spez. Gew. zur Herstellung von 1000 ccm $^1/_1$ n-Lsg. erforderlich sind. Es hat sich bei den Untersuchungen ferner herausgestellt, daß bei Schwefelsäure zweckmäßig von einer Säure mit höherem spez. Gew. als 1,1 ausgegangen wird, auch bei Ammoniak ist von einer konzentrierteren Lsg. auszugehen. In die III. Auflage der Logarithmischen Rechentafel für Chemiker sind diese sogenannten Verdünnungszahlen für die oben genannten Stoffe aufgenommen. *Schr.*

Otto Schmatolla. Die Haltbarkeit und Aufbewahrung der maßanalytischen Lsgg. für Jodometrie [1]). — Wenn der Flaschenverschluß immer trocken bleibt, indem man nach dem Gebrauche den Hals austrocknet und die Flasche gut verschließt, so hält sich eine $^1/_{10}$ n-Jodlsg. sehr lange. Noch haltbarer ist die zum Einstellen der $Na_2S_2O_3$-Lsg. benutzte $K_2Cr_2O_7$-Lsg. *Tr.*

Joh. Pinnow. Über die Genauigkeit jodometrischer Bestimmungen [2]). — Um festzustellen, ob die in der Abhandlung des Vfs. über die photochemische Zers. des HJ angegebenen Zahlen einer Korrektur bedürfen, hat Vf. neue Versuche angestellt, aus denen folgendes hervorgeht: Die Empfindlichkeit der Jodstärkerk. wird durch Vermehrung der Stärke nicht gesteigert, auch nicht nennenswert durch Zugabe von Nichtelektrolyten, dagegen durch Zugabe von Elektrolyten auf das 10 fache vergrößert. Die für reine Jod-Jodkaliumlsg. beobachtete Genauigkeitsgrenze deckt sich mit der Ecksteinschen Grenze. Die bei Zugabe von Elektrolyten erreichte größte Genauigkeit (10^{-5}. 0,17 n) deckt sich mit der von C. Meineke beobachteten Grenze (10^{-5}. 0,26 n). K-Salze wirken günstiger als Na-Salze, und zwischen Bromiden und Jodiden ist kein Unterschied. Die Steigerung der Empfindlichkeit durch Zusatz von Säuren nimmt mit deren elektrolytischen Dissoziation zu, ist aber nicht an das Vorhandensein von H-Ionen gebunden. Die Haltbarkeit einer $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lsg. läßt sich vielleicht durch KCl-Zusatz erhöhen. Nicht mit Na_2CO_3 versetzte $Na_2S_2O_3$-Lsgg. zersetzen sich bei höherer Zimmertemperatur in 3 bis 4 Tagen oft um 1 Proz. *Schr.*

Schlossberg. Verwendung des Wasserstoffsuperoxds in der Maßanalyse [3]). — Setzt man zu einem Mn-Salz H_2O_2 im Überschuß zu, so wird zunächst MnO_2 ausgefällt, welches auf weiteren Zusatz von H_2O_2 und verd. H_2SO_4 wieder in Lsg. geht. Titriert man das nicht verbrauchte H_2O_2 mit $KMnO_4$ zurück, so findet man die Menge des an der Rk. beteiligten H_2O_2. Diese H_2O_2-Menge ist insofern ein Maß für die Menge des Mn-Salzes, als die Hälfte bei der Bildung des MnO_2 in Anspruch genommen wird. Auf diese Grundlage kann eine titrimetrische Mn-Bestimmung gegründet werden. Ein großer Überschuß an H_2O_2 ist zu vermeiden; ebenso ist ein großer Überschuß von HCl durch Abdampfen zu entfernen, und Chloride sind zuvor in Sulfate überzuführen. Bei Ggw. von Fe-Salzen wird, da bei der Abscheidung des Fe als basisches Acetat Mn mit niedergerissen wird, etwa 1,17 Proz. Mn zu wenig gefunden. Mittels H_2O_2 läßt sich gleichfalls der aktive O in PbO_2 und in Mennige maßanalytisch bestimmen. Pb-Salze führt man zuvor durch Br + KOH in PbO_2 über. Cu-Salze wirken nicht störend.

[1]) Apoth.-Zeitg. 17, 248. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 485—488. — [3]) Daselbst, S. 735—747.

Bei Ggw. anderer Schwermetalle kann das Pb zuvor als $PbSO_4$ abgeschieden und dieses in PbO_2 übergeführt werden. *Schr.*

Frédéric Weil. Über die Verfahren der volumetrischen Bestimmung von Kupfer, Eisen, Antimon, Zinkstaub, Schwefel in Sulfiden, von Glucose und von Zucker mittels Zinnchlorür [1]). — Das zur Vermeidung der Oxydation durch Luftsauerstoff bisher übliche Kochen der stark salzsauren Lsg. umgeht Vf. in der Weise, daß er reinen Marmor und HCl in die Fl. gibt, so daß die frei werdende CO_2 die Fl. vor Oxydation schützt, was bisher durch die entwickelten HCl-Dämpfe erreicht wurde. *Schr.*

Gasanalyse. — Walther Hempel. Über die Analyse der Gase durch Verbrennung [2]). — Zur Bestimmung von Methan in Gasgemischen sind 3 Methoden im Gebrauch: 1. Die Verbrennung durch Explosion im Eudiometer oder in einer Explosionspipette; 2. Die Verbrennung in der Platinkapillare; 3. Die Verbrennung mittels des elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes. Zur Erzielung richtiger Ergebnisse müssen bei allen 3 Methoden ganz bestimmte Gasmischungen eingehalten werden. Brennbare Gasgemische, welche nicht explosionsfähig sind, können durch ein glühendes Platinrohr oder an einer glühenden Platinspirale vorbeigeführt werden, ohne daß der gesamte Sauerstoff verbraucht wird. Bei der Analyse von schlagenden Wettern, die häufig geringe Mengen Methan neben großen Mengen Luft enthalten, ist deshalb die Verbrennung mit dem Platinrohr oder der Platinkapillare nur dann vollständig, wenn entweder ein großer Überschuß von O vorhanden ist, oder das Gasgemisch durch Zusatz von H entzündlicher gemacht worden ist. Die Explosionsanalyse bietet den Vorteil, daß eine unvollständige Verbrennung in den Fällen ausgeschlossen ist, wenn nach der Verbrennung noch Sauerstoff vorhanden ist. *Schr.*

Theodore William Richards. Modifikation des Hempelschen Apparates zur Gasanalyse [3]). — Die Hempelsche Gaspipette ist in der Weise vereinfacht worden, daß an ihrer Stelle eine gewöhnliche, die Absorptionsflüssigkeit enthaltende Glasflasche, in welche eine mit 2 Ansatzrohren versehene Glaskugel mittels Gummischlauch eingesetzt ist, verwendet wird. Die Handhabung entspricht derjenigen der Hempelschen Pipette. An Stelle der Hempelschen Bürette zur Aufrechterhaltung konstanter Temperaturen verwendet der Vf. eine gewöhnliche, in umgekehrter Richtung aufgestellte Bürette von 50 ccm Inhalt, die mit einem Wassermantel umgeben ist. Das Eindringen von Luftblasen in die kapillaren Verbindungsröhren zwischen Absorptionspipette und Meßbürette läßt sich durch Ausziehen der beiden Enden der Verbindungsröhren vermeiden. *Schr.*

J. Mai und M. Silberberg. Gasanalytische Bestimmungen mit dem V. Meyerschen Dampfdichteapparat. I. Mitteilung [4]). — Das von V. Meyer zuerst zur Dampfdichtebestimmung angewandte Verfahren der Luftverdrängung ist zum Messen der Gasmenge, die aus einem Stoff durch Einw. von Reagenzien frei gemacht worden ist, benutzt worden. Der V. Meyersche App. ist in der Weise abgeändert, daß

---

[1]) Compt. rend. **134**, 115. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 445—447. — [3]) Daselbst **29**, 359—364. — [4]) Ber. **35**, 4229—4238; Chemikerzeit. **26**, 875.

eine Hempelsche Bürette an Stelle des Eudiometers zum Auffangen der verdrängten Luft dient. Zunächst wurde das Verfahren zur Bestimmung der CO_2 in Kalkspat angewendet, und zwar wurde die CO_2 durch eine 5 bis 15 Proz. Na_2SO_4 gelöst enthaltende H_2SO_4 aus dem in einer Asbesthülse zugegebenen $CaCO_3$ entwickelt. Die Zersetzung wird bei höherer Temperatur vorgenommen und eine Sperrflüssigkeit mit möglichst niedrigem Absorptionsvermögen verwendet. Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis das Vol. der aufgefangenen Luft mindestens 2 Minuten unverändert bleibt. Das Verfahren wurde ferner verwendet zur Bestimmung von CO_2 in Na_2CO_3, von HCl in KCl, von SO_2 in Na_2SO_3 und von Oxalsäure und Oxalaten. *Schr.*

A. Wohl. Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. I. Bestimmung eines Gasbestandteils durch Flüssigkeitsmessung [1]). — In einem Gasgemisch wird die Menge des einen Bestandteils in der Weise bestimmt, daß durch Zugabe eines Absorptionsmittels das betreffende Gas absorbiert wird und alsdann die Flüssigkeitsmenge durch Wägung oder Volummessung ermittelt wird, welche zur Herstellung des ursprünglichen Gesamtvolumens erforderlich ist. Das Verfahren ist für die Bestimmung von CO_2 und O bzw. beider Gase angewandt worden, wobei KOH und alkalische Pyrogallollsg. als Absorptionsmittel dienten. Die Ausführung eines Versuches erfordert nur etwa 10 Minuten und ist so einfach, daß die Untersuchung von einem Arbeiter ausgeführt werden kann, so daß das Verfahren für die chemische Industrie besonders brauchbar ist. *Schr.*

A. Wohl. Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. II. Bestimmung eines Gasbestandteils durch Druckmessung [2]). — Aus der Zustandsgleichung für Gase $p.v = R.t$ ergibt sich, daß die Menge eines Gases, solange die Temperatur konstant bleibt, sowohl aus dem Vol. bei bekanntem Druck, wie aus dem Druck bei bekanntem Vol. bestimmt werden kann. Auf letzterer Grundlage beruht das vom Vf. ausgearbeitete Verfahren. Das Gas, dessen Druck gemessen werden soll, steht durch eine Sperrflüssigkeit im Gleichgewicht mit einem zweiten lufterfüllten Gasraum, dessen Druck an einem damit kommunizierenden Manometer gemessen und mittels einer Wasserstrahlpumpe vermindert werden kann. Beträgt der Barometerstand B und die Tension des Wasserdampfes f, so ist die angewandte Gasmenge durch den Ausdruck $B - f$ gegeben. Die Menge eines durch Absorption aus dem Gemisch entfernten Gases wird durch den Minderdruck im Gaskolben gemessen. Dieser Minderdruck setzt sich zusammen aus der am Barometer abgelesenen Quecksilberhöhe p und der bei allen Versuchen gleich bleibenden Flüssigkeitssäule h der Sperrflüssigkeit. Der Prozentgehalt an dem absorbierten Bestandteil ist dann gleich $\frac{p.h}{B-f} \cdot 100$. *Schr.*

Max Arndt in Aachen. Hahnloser Apparat zur Gasanalyse. [D. R.-P. Nr. 125470] [3]). — Die drei Hauptteile des App.: Gefäß mit Sperrflüssigkeit, Meßraum und Absorptionsraum sind derart miteinander verbunden, daß unter Vermeidung von Ventilen und Hähnen die Verb.

---

[1]) Ber. 35, 3485—3492. — [2]) Daselbst, S. 3493—3505. — [3]) Patentbl. 23, 174.

des Meßraumes mit der Luft einerseits und der Gasquelle andererseits lediglich durch Heben und Senken der Sperrflüssigkeit hergestellt und unterbrochen wird. An der Hand einer Abbildung wird der App. im einzelnen erläutert. *Gthr.*

Verbesserter Apparat zur Rauchgasuntersuchung [System Konstanz Schmitz][1]. — Der App. sucht die den bisher üblichen App. anhaftenden Mängel — große Zerbrechlichkeit und Erfordernis großer Vorsicht beim Transport — zu vermeiden, ohne daß er andere Mängel (große Dimensionen) annimmt. Er ist durch die Gebrauchsmuster Nr. 162627, 181608 und 181609 geschützt. *Schr.*

E. Riegler. Eine gasometrische Methode der Alkalimetrie[2]. — Auf die Umsetzung der jodsauren Salze mit überschüssigem Hydrazinsulfat gemäß der Gleichung: $6\,N_2H_4H_2SO_4 + 4\,NaJO_3 = 2\,Na_2SO_4 + 4\,H_2SO_4 + 4\,HJ + 12\,H_2O + 6\,N_2$, gründet Vf. ein Verfahren zur Bestimmung von Basen. Die wäss. Lsg. der Base, deren Vol. nicht mehr als 20 bis 30 ccm betragen soll, wird nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit einer 2%igen Jodsäurelsg. bis zur Entfärbung titriert. Läßt man auf diese Fl. in einem Knop-Wagnerschen Azotometer etwa 0,5 g Hydrazinsulfat einwirken und mißt die Menge des entwickelten Stickstoffs, so läßt sich durch Multiplikation des auf 0^0 und 760 mm red. Stickstoffvol. mit 0,0217 die Menge der Jodsäure und daraus durch Multiplikation mit dem Äq.-Gew. der zu bestimmenden Base auch deren Menge berechnen. Bei der Neutralisation von NH_3-Lsgg. mit Jodsäure ist an Stelle von Phenolphtaleïn eine 0,2%ige Lsg. von Guajacoldiazonitranilin zu verwenden, deren rote Farbe durch Säure scharf in Gelb umschlägt. Das Verfahren ist rasch ausführbar, sehr genau und erfordert keine titrierten Lsgg. *Schr.*

Apparate.

Meßapparate. — L. L. de Koninck. Chemische Wage für Wägungen bei konstanter Belastung[3]. — Die von A. Gawalowski[4] beschriebene Art von Wagen ist nicht neu, sondern zuerst um 1877 nach den Angaben von Kekulé durch W. Hosch in Gießen ausgeführt worden unter der Bezeichung als „einarmige Wage". Die zweite Wage dieses Systems ist vom Vf. für sein Laboratorium gekauft worden und dort seit jener Zeit im Gebrauch. Eine ähnliche Wage dieses Systems wurde vor vielen Jahren von E. Leybolds Nachf. in Köln konstruiert; so daß jeder Fabrikant solche Wagen bauen kann, von denen Vf. schon seit mehr als 20 Jahren in seinen Vorlesungen spricht und die Vorzüge derselben hervorhebt, welche von Gawalowski nicht erwähnt werden. Vf. nennt als solche: 1. Einfachheit des Baues und der Regulierung, daher um 20 bis 30 Proz. billigere Herstellungskosten. 2. Absolute konstante Empfindlichkeit, da stets die gleiche Belastung vorhanden ist. 3. Die Eigenschaft, durch einfache Handhabung einiger Schrauben, die Wage höchst empfindlich zu machen, ohne daß dieselbe schwankend

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 1202. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 413—419. — [3]) Chemikerzeit. 26, 204. — [4]) JB. f. 1901, S. 157.

wird. Vf. beschrieb diese Art der Wagen in seinem „Traité de chimie analytique" 1894. *B.*

Charles B. Williams. Vorrichtung zum Markieren von volumetrischen Flaschen[1]). — Dieselbe besteht aus einem kräftigen Stativ mit zwei Klammern. Die obere ist mit einem nach unten konisch verlaufenden Gummistopfen, die untere mit einer becherartig vertieften Holzunterlage versehen, zwischen welche der zu eichende Kolben eingeklemmt wird. Zwischen beiden befindet sich eine dritte Klammer mit Stahlstift, die in der Höhe der herzustellenden Marke eingestellt und mittels Stellschraube an den Flaschenhals, der mit Wachs überzogen ist, angedrückt wird. Durch Drehen der Flasche zeichnet der Stift die Marke in das Wachs ein, welche nachher mit HF geätzt wird. *B.*

P. N. Raikow. Über einige Laboratoriumsapparate[2]). — Chamäleonbürette: Dieselbe ist eine Modifikation der Gay-Lussacschen Bürette. Das Ausflußröhrchen ist am oberen Teile der Bürette fast unmittelbar über dem Anfang der Teilung angesetzt und etwa 5 cm lang. *B.*

E. M. Johnson. Büretteneinrichtung[3]). — Es wird eine Büretteneinrichtung beschrieben, die sich in einem metallurgischen Laboratorium, in dem eine Menge Normalfl. gebraucht werden, gut bewährt hat. Die Behälter mit den Normalfl. befinden sich unter dem Bürettentisch; von hier aus werden die Büretten mit Hilfe von Kautschukdruckballons gefüllt. Die Vorrichtung soll vor der Anordnung der Flaschen oberhalb der Büretten den Vorteil haben, daß die Fülleitungen hier nicht unter Druck stehen, also auch nicht so leicht undicht werden können. *B.*

Allerton S. Cushman. Mitteilung über einige abgeänderte Formen physikalisch-chemischer Meßapparate[4]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre nach anderer Quelle[5]) berichtet. *Gthr.*

Heinr. Popper. Titrierapparat mit selbsttätiger Einstellung des Nullpunktes[6]). — Im Innern der Bürette befindet sich, dieselbe in der Längsrichtung durchlaufend, ein enges Glasrohr, dessen oberes Ende heberartig umgebogen am Nullpunkt der Bürette endigt. Dieses Rohr ist unten in die Glaswand der Bürette eingeschmolzen und wird nach außen durch ein stärkeres Rohr fortgesetzt, das in eine Vorratsflasche eingesetzt wird und so die Bürette trägt. Wird letztere von der Vorratsflasche aus mit Hilfe eines Kautschukdruckballons gefüllt, so fließt nach Füllung beim Nachlassen des Druckes so viel zurück, daß die Bürette bis unterhalb der Hebermündung gefüllt bleibt. Um Überlaufen der Bürette zu vermeiden, ist derselben eine Kugel aufgeschmolzen. *B.*

W. Schmidt. Titrierapparat mit automatischer Nullpunkteinstellung durch Verschiebung der Bürette[7]). — Die Bürette ist an einem Stativ befestigt, das sich auf einem an einem vertikalen Stabe verschiebbaren Tischchen befindet. Der Zufluß der Bürette befindet sich am oberen Ende derselben bei dem Nullpunkt derselben. Durch Senken des Tischchens mit der Bürette unter das Niveau der Vorratsflasche füllt sich die Bürette, beim Heben über dasselbe fließt aus der Bürette die Menge

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 246—248. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 733. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 476. — [4]) Chem. News **85**, 76—77. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 482—485; JB. f. 1901, S. 160. — [6]) Chemikerzeit. **26**, 11. — [7]) Daselbst, S. 734.

Fl. über dem Nullpunkt zurück. Das Stativ läßt sich auch für zwei Büretten einrichten. Der App. ist von der Firma Julius Brückner u. Co., Ilmenau, zu beziehen. *B.*

B. Diethelm. Modifikation des Reyschen Bürettenschwimmers[1]). — Vf. glaubt einige Nachteile, die dem Reyschen Doppelkugelschwimmer anhaften, durch seine Modifikation zu vermeiden, ohne die Vorteile, die derselbe bietet, einzubüßen. Der Schwimmer hat birnförmige Gestalt mit einer kleinen Kugel darüber mit Marke, die außerhalb der Fl. abgelesen wird. Der App. wird in den richtigen Abmessungen von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, Filiale Zürich, geliefert. *B.*

Kreitling. Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten[2]). — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung über diesen Gegenstand hat Vf. seine Beobachtungen auch auf die sogenannten Kugelschwimmer ausgedehnt und seine Erfahrungen in einer Anzahl von Tabellen zusammengestellt. Aus denselben geht hervor, daß die Kugelschwimmer ebensowenig für genaue Ablesungen geeignet sind, als es nach der oben erwähnten Mitteilung die Erdmannschen Schwimmer waren. Daß die Benutzung von Schwimmern überhaupt nicht ratsam ist, scheint auch aus diesen Versuchsreihen wieder hervorzugehen, dagegen empfiehlt Vf. Ablesungen unter Anwendung einer Blende bei durchsichtigen Büretten. *B.*

A. Gawalowski. Pipettenbürette[3]). — Die vom Vf. bereits früher beschriebene Heberbürette hat heute die folgende Form, wodurch dieselbe für n-Alkali, n-Ammonium, $^1/_{10}$ n-J, Ag, $KMnO_4$, CrO_3-Lsgg. usw. gleich brauchbar wird. Das Bürettengefäß ist unten zugeschmolzen und mit einem Fuß oder Knopf versehen; oben ist dasselbe mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen einerseits das Luftröhrchen zur Regulierung des Ausflusses, andererseits das ᑌᑎ gebogene Heberrohr hindurchgeht. Der App. wird von M. Kaehler u. Martini, Berlin, und A. Kreidl, Prag, geliefert. *B.*

Ferdinand Kryz. Modifikation an maßanalytischen Apparaten[4]). — Zum Abmessen rauchender, ätzender oder giftiger Fll. benutzt Vf. eine Pipette, deren Stiel verlängert und kurz umgebogen und dann zu einer Kugel erweitert ist mit Ablaufende und oberem seitlichen Füllstutzen mit Stöpsel. Zum Gebrauch wird das Ablaufende der oberen Kugel mit Schlauch und Quetschhahn verschlossen und die Kugel vom oberen seitlichen Stutzen aus mit W. oder Hg gefüllt. Das ausfließende W. oder Hg saugt die zu messende Fl. in die Pipette hinein. Die Filtrierpipette dient zum Abmessen trüber Fll. und besteht aus einem unten verjüngten Rohr, das mit Asbest oder Baumwolle gefüllt ist; das obere Ende ist mit Stopfen und Röhrchen zum Ansaugen verschlossen. Etwas unterhalb des oberen Endes ist schräg nach unten eine etwas weitere Pipette mit Hahn angesetzt, in welche die Fl., nachdem dieselbe die Filterschicht passiert hat, hineinfließt. Die App. sind von K. Woytacek, Wien IX, und bei Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 607. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 4. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 615—617. — [4]) Österr. Chemikerzeit. 5, 388; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1011—1012.

A. Striebel. Apparat zum automatischen Abmessen von Flüssigkeiten [1]). — Derselbe besteht aus einem Kolben, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die Bohrungen führen die Zuflußleitung, ein Steigeröhrchen, dessen Höhe im Kolben gegen das untere Ende des als Heber ausgebildeten dritten Röhrchens je nach der Menge der abzumessenden Fl. eingestellt wird. *B.*

Kühn. Ventilpipette [2]). — Vf. hat eine automatisch sich füllende und schließende Ventilpipette konstruiert, die sich besonders für Betriebe eignet, in denen regelmäßig bestimmte Mengen von Fll., wie Laugen, Säuren, Milch, Äther und andere zum Ansaugen nicht geeignete Fll., gebraucht werden. Die Pipette wird von der Firma Dr. Siebert und Kühn in Kassel in den Größen von 2 bis 200 ccm angefertigt. *Schr.*

Fr. N. Schultz. Eine automatische Pipette zum raschen Abmessen [3]). — Die Pipette besteht aus einem weiteren Meßrohr mit Spitze unten. Oben ist das Rohr durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den ein engeres Röhrchen geht, das unten in einer Kapillaren endigt. Das Ende der Kapillaren wird auf ein bestimmtes Vol. eingestellt, und wenn die Fl. in diese eintritt, befindet sich darunter das Vol. Fl., das dann ausgeblasen wird. Es wird noch eine zweite Form beschrieben, bei der nicht jedes Vol. eingestellt werden kann; das abgemessene Vol. ist in einer Kugel enthalten, die Kapillare befindet sich in einer Verengung über der Kugel. Die Pipetten sind bei A. Haack, Jena, zu beziehen. *B.*

Robert Leimbach. Pyknometer [4]). — Vf. beschreibt zwei *Pyknometer*, die den Vorteil haben, daß die Einstellung des Flüssigkeitsniveaus auf die Marke nur einen geringen Zeitaufwand erfordert. Das erste Pyknometer besteht aus einem Glasgefäß von 10 ccm Inhalt, in das durch einen Tubus ein eingeschliffenes Thermometer eingeführt wird. Hierbei steigt die zu prüfende Fl. durch eine oben seitlich am Gefäß angebrachte kapillare Röhre empor und durch die Bohrung eines Zweiweghahns in ein über dem Hahn angeschliffenes, offenes Glasbecherchen. Nach Annahme der gewünschten Temperatur wird der Zweiweghahn gedreht, wodurch ein stets gleiches Vol. der Fl. abgetrennt wird. Der Fl. ist durch die zweite Durchbohrung des Hahns die Möglichkeit gegeben, sich in den Hohlraum des einen Hahnflügels auszudehnen. Das Becherchen wird getrocknet und der App. gewogen. Das zweite Pyknometer besteht aus einem U-förmigen Gefäß von 1 bis 2 ccm Inhalt, in dessen beide Schenkel nahe an den Enden einfach durchbohrte Glashähne eingeführt sind. (Bezugsquelle für die App.: Kaehler u. Martini, Berlin.) *Gthr.*

P. N. Raikow. Ein neues Aräopyknometer [5]). — Das von Vandenvyver nach dem Prinzip des Eichhornschen konstruierte Aräopyknometer hat den Mangel, daß die Fl., deren spez. Gew. ermittelt werden soll, im Moment ihrer Zuschließung im Aräometerkörper genau die Temperatur haben muß, bei der das spez. Gew. bestimmt werden soll. Außerdem darf die Temperatur des W., in welches das Aräometer eingesetzt wird, nicht höher sein als die der Fl. im Aräometer. Die vom

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 705. — [2]) Daselbst, S. 303. — [3]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 161—162. — [4]) J. pr. Chem. [2] **66**, 475—477. — [5]) Chemikerzeit. **26**, 704.

Vf. angegebene Form gestattet das spez. Gew. einer und derselben kleinen Menge Fl. bei verschiedenen Temperaturen bequem nacheinander zu bestimmen. Das Instrument besteht aus dem Senkkörper mit Reservoirkörper und Spindel. Ersterer enthält zur Beschwerung Schrot oder Hg, ist sonst leer. Das Reservoir stellt ein Proberohr dar, in dessen Hals die Spindel eingeschliffen ist. Das obere Ende der Spindel ist trichterförmig erweitert. Beim Gebrauch wird das Reservoir so weit mit Fl. gefüllt, daß beim Aufsetzen der Spindel die Fl. in dieser bis zu einer oberen Marke steigt; ein Zuviel wird aus dem Trichterchen durch Filtrierpapier entfernt. Das Senkvermögen wird in destilliertem W. bestimmt, nachdem der App. eine Zeitlang in W. von der gewünschten Temperatur gestanden hat. *B.*

Gustav Müller. Kleine Aräometer mit großem Skalenumfang [1]). — Vf. konstruierte Spindeln, welche das spez. Gew. selbst kleiner Flüssigkeitsmengen (50 ccm) zu bestimmen gestatten und wie die großen Spindeln zu je drei Stück in einem Satz vereinigt sind. Die Einteilung der Spindeln ist so gewählt, daß man die Einheiten der dritten Dezimalen noch sicher schätzen kann, und zwar von 0,7 bis 2,00. Ein anderer Satz von 7 Spindeln von 0,600 bis 2,000 ist nach ganzen und halben Einheiten der zweiten Dezimalen geteilt. Ferner wurde eine Spindel von 0,700 bis 1,850 konstruiert, die als Universalspindel zu benutzen ist. Daneben noch einige andere Sätze. *B.*

Carl Heim. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels Aräometer [2]). — Einige Ungenauigkeiten in der Bestimmung des spez. Gew., die durch den Gebrauch von Standcylindern bedingt sind, umgeht Vf. dadurch, daß er den Cylinder mit einer kardanischen Aufhängung versieht, und zwar so, daß der äußerste Ring mit einer Muffe versehen ist, die an jedem Stativ befestigt werden kann. Der Cylinder kann dann so weit verschoben werden, daß der Flüssigkeitsspiegel sich in Augenhöhe befindet. Die Aufhängung ist von der Firma Joh. Greiner in München zu beziehen. *B.*

A. Gascard. Schmelzpunktsbestimmung. Eine Abänderung der klassischen Methode [3]). — Vf. hängt das Thermometer mit der Kapillaren unbeweglich in der Fl. auf und besorgt das Umrühren der HSO_4 durch ein elektrisch angetriebenes kleines Rührwerk, wodurch es vermieden wird, daß der Beobachter gleichzeitig rühren und das Thermometer beobachten muß. Es soll dadurch eine größere Genauigkeit in den Ablesungen erzielt werden. *B.*

Herm. Thiele. Schmelzpunktsbestimmungsapparat [4]). — Derselbe besteht aus einem Kupferklotz, in welchen in vertikaler Richtung zwei Löcher bis zur halben Höhe des Klotzes gebohrt sind zur Aufnahme von Thermometer und Schmelzröhrchen. Ferner sind in horizontaler Richtung zwei Löcher durch die ganze Dicke des Klotzes so gebohrt, daß man durch diese die Thermometerkugel und die Stelle des Schmelzröhrchens mit der Substanz beobachten kann. Am unteren Ende des Klotzes ist ein dicker horizontaler Kupferstab angebracht, der an einem Stativ befestigt werden kann. Man erhitzt entweder den Klotz direkt

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 310. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1118—1119. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 15, 517—519. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 780—781.

oder den Stab. Der App. wird von Franz Hugershoff, Leipzig, geliefert. *B.*

E. Rogovin. Ein neuer Molekulargewichts-Bestimmungsapparat[1]). — Vf. bespricht an Hand einer Zeichnung das Pektoskop von Zikel. Da destilliertes W. infolge seines Gehalts an CO_2 und anderen Verunreinigungen niemals genau bei 0° schm., so wird das Thermometer auf den Gefrierpunkt des schm. W. von erstarrtem destillierten W., das frei von Gas und anderen Verunreinigungen ist, eingestellt. Ein besonderer Rührmechanismus verhindert eine Mischung der Untersuchungsfl. mit Luft. Das Erstarren erfolgt in sehr kurzer Zeit. Eine wichtige Neuerung des Instruments ist die geringe Menge der zur Untersuchung benötigten Fl. Es wird auf diese Weise verhindert, daß die Untersuchungsfl. zu stark verd. wird. Die einfache und solide Konstruktion des Instruments machen dasselbe zum empfehlenswerten Präzisionskryoskop. Dasselbe wird von Gebr. Muencke, Berlin NW., angefertigt. *B.*

Apparate für Gasentwickelung und Gasabsorption. — F. Henz. Eine Vervollkommnung des Kippschen Apparates[2]). — Die beiden unteren Gefäße haben rechteckigen Querschnitt. Durch den Tubus des mittleren Gefäßes mit dem Entwickelungsmaterial sind zwei Röhren hindurchgeführt, die eine für Gasableitung, die zweite heberartig gebogen bis auf den Boden des Gefäßes reichend, außen mit Schlauch und Quetschhahn zur Entfernung der ausgenutzten Säure. *B.*

C. Arnold. Eine Modifikation des Kippschen Apparates[3]). — Die von F. C. Thiele[4]) vorgeschlagene Modifikation des Kippschen App. ist vom Vf. in einigen nicht wesentlichen Punkten verändert worden. *B.*

Henry H. Denham. Ein automatischer Gasentwickler[5]). — Der App. besteht aus einer doppelt tubulierten Woulffschen Flasche mit Bodentubulus; außerdem aus einer Röhre mit dem Gasentwickelungsmaterial. Letztere ist oben durch einen Stopfen mit Gasableitungsröhre verschlossen, unten mit zweifach durchbohrtem Stopfen. Die eine Bohrung trägt ein frei endigendes Glasrohr, die andere ein solches mit Glasventil. Das erstere Rohr ist mit dem Bodentubus der Woulffschen Flasche durch Glasrohr und Schlauch verbunden und ebenfalls mit Ventil versehen; das andere Glasrohr ist durch Schlauch mit einem Rohr verbunden, welches durch den oberen Tubus der Woulffschen Flasche bis zur halben Höhe derselben reicht. Die Wirkung des App. ist ohne weiteres verständlich. Die Vorrichtung soll gestatten, die Säure vollständig auszunutzen, und soll einen sehr gleichmäßigen Gasstrom liefern. *B.*

Alfred Wöhlk. Schwefelwasserstoff-Entwickelungsapparat für Unterrichtslaboratorien[6]). — Das Prinzip des App. ist dem Lehrbuch der anorganischen qualitativen Analyse von Barfoed entnommen. Der App. besteht aus zwei langen und starken Mariotteschen Flaschen, deren Bodentubus 4,5 cm weit sind. Erstere dient zur Aufnahme des Schwefeleisens und enthält dieses über einer 6 cm hohen Schicht aus Porzellanscherben. Die zweite Flasche dient als Säurebehälter und ist

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 732. — [2]) Daselbst, S. 386. — [3]) Daselbst, S. 229. — [4]) JB. f. 1901, S. 165. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1080—1081. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 14—17.

mit ersterer durch ein Hahnrohr verbunden. Jede Flasche hat einen Ablauf zur Entleerung. Das Gas entweicht durch eine 2 bis 4 Liter große Flasche, die zum Teil mit W. gefüllt ist, in einen Glasballon, der als Druckregulator dient, von dort in eine dreihalsige Woulffsche Flasche, die einerseits mit einem Manometer in Verb. steht, andererseits mit einer Zinnleitung, die das Gas nach der Verbrauchsstelle führt. *B.*

W. Tischtschenko. Ein neuer Typus von Waschflaschen für das Waschen und Trocknen der Gase[1]). — Vf. beschreibt eine von ihm konstruierte Waschflasche, welche viele Vorzüge vor den gewöhnlich benutzten Woulffschen Flaschen besitzt. Die Flasche wird durch eine Glasscheidewand in zwei Hälften geteilt, die durch eine unten angebrachte Öffnung kommunizieren. Durch diese Konstruktion wird das Zurücksteigen der Waschfl. vermieden. Die Flasche kann auch zum Trocknen von Gasen mit festen Substanzen gefüllt werden. Die Mitteilung enthält Abbildungen der Flasche. *Lw.*

P. N. Raikow. Über einige Laboratoriumsapparate[2]). — Wasch- und Absorptionsflasche. Die vom Vf. vor mehreren Jahren beschriebene Gaswaschflasche, welche das Gas unter gewissen Bedingungen die Flasche passieren läßt, ohne daß es mit der Wasch- oder Absorptionsfl. in Berührung kommt, ist hinsichtlich der Einleitungsröhre, sowie der Ansatzröhrchen weiter verbessert worden. Die Einleitungsröhre und der Stopfen der Flasche sind aus einem Stück, die Röhre selbst so weit, daß sie die ganze Absorptionsfl. aufzunehmen vermag, wodurch ein Zurücksteigen der Fl. vermieden wird; ferner ist die Röhre nach unten verjüngt und dort von einem kleinen cylindrischen Raum umgeben, in dem das Gas zunächst aufsteigt und aus diesem durch enge Öffnungen in die Fl. eintritt. Der Stöpsel ist mit einer durchgehenden horizontalen Bohrung für den geraden Durchgang des Gases versehen und ferner mit geeigneten Bohrungen und Rinnen für den Fall, daß das Gas in der Flasche gewaschen werden soll. *B.*

P. N. Raikow. Über einige Laboratoriumsapparate[3]). — Flasche zum Auswaschen von Gasen mit fließendem W. Dieselbe ist bezüglich der Gasführung genau so eingerichtet wie die vorstehend beschriebene Wasch- und Absorptionsflasche. Die Flasche hat einen bauchigen Unterteil, der mit Zulauf- und Ablaufröhrchen für das Waschwasser versehen ist. *B.*

H. Wislicenus. Neue Apparate für Laboratorium und Unterricht. 3. Absorptions- und Waschgefäß[4]). — Dasselbe besteht aus einem Glascylinder mit eingeschliffenem hohlen Stopfen, der oben in einem Rohr mit seitlichem Ansatz zur Verb. mit der Saugpumpe endigt. Durch den hohlen Stopfen mit Rohr ist eine Gaszuleitungsröhre eingeführt und verdichtet, die bis auf den Boden des Cylinders reicht und dort zu einer mehrfach durchbohrten Kugel erweitert ist. Zur besseren Verteilung des Gases in der Waschfl. sind auf die Einleitungsröhre mehrere an der Oberseite mehrfach durchbohrte Glasglocken aufgereiht. Eine der letzteren befindet sich außerhalb der Fl. zum Aufsaugen der zerstäubten Fl.; über dieser befindet sich noch eine umgekehrte Glocke, die mit festem

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 67—69. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 733. — [3]) Daselbst, S. 733—734. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 49—53.

Absorptionsmaterial beschickt werden kann. Der App. wird von der Firma Hugershoff in Leipzig hergestellt. *B.*

Edwin Dowzard. Dreiteiliger Apparat zum Trocknen und Reinigen von Gasen [1]). — Die drei Teile des App. sind übereinander angeordnet und werden durch ein Gummiband zusammengehalten. Sie können mit festen und flüssigen Materialien zum Trocknen und Reinigen beschickt, leicht auseinander genommen und gereinigt werden. Der Gaseintritt ist unten. Der Gasaustritt in jedem Teil des App. ist durch ein Kugelventil geschlossen, so daß ein Gasdurchgang in anderer Richtung unmöglich ist. Der App. ist von Gallenkamp u. Co. in London zu beziehen. *B.*

F. Cochius. Neue Absorptions- und Waschapparate [2]). — Vf. beschreibt an Hand einiger Figuren zwei Kaliapp. von sehr komplizierter Form, welche auch bei ziemlich schnellem Passieren des Gasstromes eine vollkommene Absorption gewährleisten; auch steigt die Fl. nicht zurück bei plötzlichem Aufhören des Gasstromes. Auf demselben Prinzip beruht die Konstruktion einer Waschflasche, die ebenfalls abgebildet ist. Die App. werden von Dr. H. Geissler Nachf., Franz Müller, Bonn a. Rh., geliefert. *B.*

A. Landsiedl. Ein neuer Kaliapparat [3]). — Drei kleinere, untereinander in Verb. stehende Glaskugeln sind in eine größere Kugel eingeschlossen und durch ein Röhrchen mit derselben in Verb. Der eintretende Gasstrom passiert die kleinen Kugeln, dann die große und entweicht durch ein angeschliffenes Natronkalkrohr. Der App. faßt etwa 38 g KOH-Lauge. Hergestellt wird derselbe durch V. E. Zahradnik, Wien. *B.*

M. J. Stritar. Neue Form des Liebigschen Kaliapparates [4]). — Der App. zeichnet sich vor der gebräuchlichen Form durch geringere Zerbrechlichkeit aus. Er besitzt eine cylindrische Form und dadurch eine erhöhte Standfestigkeit. Ein besonderes Natronkalkrohr ist überflüssig, da der Natronkalk im App. selbst auf einer kleinen Schale Platz findet. Es findet nach dem Gebrauch von selbst Mischung der Lauge statt, wodurch Kristallisation von $KHCO_3$ vermieden wird; auch kann die Lauge nicht zurücksteigen. Bei einer Füllung des App. mit 15 bis 20 ccm KOH-Lauge von D. 1,27 und der nötigen Menge Natronkalk oder NaOH wiegt derselbe 60 bis 70 g. Der App. wird von der Firma P. Haak, Wien, ausgeführt. *B.*

J. N. Tervet. Ein neues Modell des Kaliapparates [5]). — Der App. dient zu Verbrennungsanalysen und besteht aus einer Anzahl von über- und nebeneinander angeordneten Kugeln, in welchen durch den Gasstrom, im Gegensatz zu den Liebigschen und Geisslerschen App., die Lauge in beständigem Umlauf gehalten wird, wodurch die Lauge sehr vorteilhaft ausgenutzt wird. Im Original findet sich eine ausführliche Beschreibung an Hand einer Zeichnung. Der Apparat ist bei Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate. Chlorabsorptionsapparat nach Dr. Paulmann [6]). — Um die Übelstände anderer derartiger App., bei denen

[1]) Chem. News 86, 85. — [2]) Chemikerzeit. 26, 876. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 5, 30; Ref. Chem. Centr. 73, I, 449. — [4]) Österr. Chemikerzeit. 4, 510; Ref. Chem. Centr. 73, I, 2. — [5]) Chemikerzeit. 26, 337. — [6]) Daselbst, S. 161.

entweder ein Teil des Cl unabsorbiert entweicht oder zum Schluß die KJ-Lsg. zurücksteigt, zu vermeiden, hat Vf. an dem Halse seines Absorptionskolbens ein kleines V-Rohr mit je einer kugelförmigen Erweiterung am Anfang und Ende angeschmolzen, welches noch etwas KJ-Lsg. enthält, um die letzten Reste Cl, die aus dem Absorptionskolben entweichen, aufzunehmen. Die Einleitungsröhre für das Absorptionskölbchen ist am unteren Ende bedeutend erweitert und etwas über dem unteren Rande mit einem Kranz von Öffnungen versehen. Die KJ-Lsg. steht 1 bis 2 mm über diesen Öffnungen. Steigt nun die Lsg. zurück, so ist die Erweiterung groß genug, um die KJ-Lsg. aufzunehmen. Der App. wird von Dr. Siebert und Kühn, Kassel, hergestellt. *B.*

Siebert und Kühn. Chlorabsorptionsapparat[1]). — Genannte Firma bringt den nach Paulmann hergestellten App. in den Handel, bei dem sowohl ein Cl-Verlust als auch ein Zurücktreten der JK-Lsg. vermieden wird. Ein neuer *Extraktionsapp.*, bei dem ein Hahn am Boden zum Ablassen und Probenehmen dient, wird von der gleichen Firma (Kassel) geliefert. *Tr.*

Verbesserte Form von V-Röhren[2]). — Dieselben bestehen aus einzelnen Röhren, denen am oberen Ende zwei Röhrchen angeschmolzen sind, die miteinander verbunden sind. Für Eintritt und Austritt des Gases befinden sich ebenfalls am oberen Ende seitlich zwei Röhrchen angeschmolzen, die im Innern der Röhre durch zwei engere, bis auf den Boden des betreffenden Rohres reichende Röhrchen fortgesetzt werden. Diesen Röhrchen kann auch eine gewundene oder bauchige Form gegeben werden, so daß die V-Röhren für feste oder flüssige Körper geeignet sind. Dieselben sind von H. Besser, Dortmund und Stützerbach, zu beziehen. *B.*

Neue Absorptions- und Trockenröhren[3]). — Das Wesentliche bei den neuen V-förmigen Konstruktionen ist, daß jedes Rohr durch eine Längsscheidewand in zwei Halbrohre geteilt ist, wodurch dieselbe Wirkung erzielt wird, als wenn das Rohr die doppelte Länge hat. Jedes der beiden Halbrohre hat oben seitliche Röhrchen zur Verb. mit anderen App. Die erste Form ist das einfache Rohr mit Scheidewand, oben offen, mit Tuben für Gummistopfen. Die zweite ist eine V-förmige Röhre mit Scheidewand mit Tuben an dem tiefsten Punkte der Röhre. Die dritte Form ist ein einfaches Rohr mit Scheidewand, welches nach dem Füllen mit $CaCl_2$ oben zugeschmolzen werden kann. Die Röhren werden von der Firma Christ. Kob u. Co., Stützerbach i. Th., hergestellt. *B.*

Luftpumpen. Manometer. — P. Haak. Neuerungen an Wasserstrahlluftpumpen[4]). — Dem Zuflußrohr des W. ist ein oben geschlossenes kurzes Manometerrohr aufgesetzt, in welchem die Luft durch das Eintreten des W. entsprechend dem Druck des letzteren zusammengedrückt wird. Die Anwendung dieser Vorrichtung soll eine Ersparnis an W. zur Folge haben, da die Wasserleitung nur bis zu dem gewünschten Druck geöffnet zu werden braucht. *B.*

---

[1]) Pharm. Zeitg. 47, 299. — [2]) Chemikerzeit. 26, 292. — [3]) Daselbst, S. 1109. — [4]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 5, 42—43; Ref. Chem. Centr. 73, I, 613.

F. Neesen. Bemerkung zu einem Aufsatz von Herrn Kahlbaum über Quecksilberluftpumpen [1]). — Vf. wendet sich gegen einen Aufsatz von Kahlbaum über den Wirkungsgrad der von ihm angegebenen Pumpe im Vergleich zu anderen aus zwei Gründen: 1. um die Resultate anderer Beobachter mit denen von Kahlbaum zu vergleichen, 2. weil die von diesem angewandte Druckmessung nicht einwandsfrei erscheint. Die von McLeod, Bessel-Hagen und anderen eingeführte Druckmessung ist nur dann richtig, wenn das Volumenometer hinter dem Rezipienten angebracht ist. Vf. führte dann eine neue Versuchsreihe aus, bei der eine etwa 1,3 Liter fassende Röntgenröhre als Rezipient diente und scharf zu bestimmende Lichterscheinungen die in der Röhre erreichte Luftverdünnung anzeigten. Es zeigte sich: 1. Bedeckung der ganzen Kathode einschließlich Stiel mit blauem Licht. 2. Diffuswerden des blauen Lichtes. 3. Vollständige Ausbildung einer schmalen Brücke positiven Lichtes um das negative Licht herum. 4. Erscheinen des grünen Phosphorescenzlichtes auf der Glasoberfläche. 5. Auftreten von X-Strahlen. 6. Röhre als Röntgenröhre fertig. Die Röhre wurde während des Versuchs dauernd erhitzt. Es wurden benutzt: I. Kahlbaumsche Pumpe. II. Kolbenpumpe von Burger mit 2 Stiefeln und Hahneinrichtung nach Vf. Hg-Eintritt von unten. III. Einfache Kolbenpumpe. Hg-Zufluß von oben. Hahneinrichtung wie vorher. IV. Doppelkolbenpumpe neuer Konstruktion mit besonderer Steuerung. Hg-Zufluß von oben. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle:

Art der Pumpe	Zeit bis zum Erreichen des Zustandes in Minuten					
	1	2	3	4	5	6
I	7	9,5	12	16	17	20
II	3,7	5	7,5	11,2	15	17
III	3,5	5	7	9,2	11,5	12,5
IV	3,5	4,5	6	7,2	9,5	10,5

B.

G. W. A. Kahlbaum. Erwiderung an Herrn F. Neesen [2]). — Vf. stellt einige Unrichtigkeiten in Neesens Mitteilung richtig. Die von Neesen erhaltenen Resultate haben nach Vf. keinen Wert, da man mit „ziemlich scharf zu bestimmenden Lichterscheinungen“ keine genauen Messungen anstellen kann, weil diese Lichtübergänge auf 6 Sek. unmöglich sicher beobachtet werden können, ferner jede auch nur geringe Stromschwankung das Auftreten der Lichterscheinung zeitlich beeinflußt. Aus der Tabelle von Neesen leitet dann Vf. ab, daß auch danach seine Pumpe schneller arbeitet als alle anderen. Die Anordnung, das Volumenometer hinter den Rezipienten zu schalten, ist auch vom Vf. in seinen sämtlichen Versuchen getroffen worden. *B.*

H. Rabe. Vergleichsmanometer [3]). — Dasselbe besteht aus 2 nebeneinander angebrachten Manometerröhren, die durch eine komplizierte Rohrleitung miteinander und den zu bestimmenden Druckleitungen verbunden werden können. Da eine Beschreibung des App. ohne Zeich-

[1]) Ann. Phys. [4] 7, 693—697. — [2]) Daselbst [4] 8, 466—471. — [3]) Orig.-Mittlg. Chem. Centr. 73, I, 510—511.

nung nicht wohl möglich ist, so muß in dieser Beziehung auf das Original verwiesen werden. Es wird ferner eine Methode zur Justierung der beiden Manometer beschrieben. Anwendung findet das Instrument zur vergleichenden Bestimmung der Geschwindigkeit zweier Gasströme nach dem Patent Rabe. Der App. ist von Dr. Peters und Rost in Berlin N. zu beziehen. *B.*

Walter Burstyn. Regulierventil für flüssige Kohlensäure[1]). — Dasselbe gestattet die Entnahme eines beliebig fein regulierbaren Kohlensäurestromes durch Einstellung einer Schraube, welche ein eingelegtes Stückchen Leder, Klingerit oder eine Stahllagerkugel gegen eine enge Zuströmungsöffnung von der CO_2-Flasche her drückt. Das Ventil wird durch eine Verschraubung mit der Flasche verbunden und hat am anderen Ende ein Schlauchansatzstück. Eine Reduktion des CO_2-Druckes von etwa 50 Atm. wird nicht bewirkt, es ist daher ein Sicherheitsventil nicht zu entbehren. Das Ventil soll die Verwendung flüssiger CO_2 zum Betrieb automatischer Quecksilberluftpumpen ermöglichen. *B.*

Heizvorrichtungen. Trockenapparate. — Jos. Herde. Beitrag zur Theorie des Bunsenbrenners und ein neuer Ölgasbrenner[2]). — Im Bunsenbrenner wird durch das ausströmende Gas Luft angesaugt und zwar um so stärker, je höher der Druck ist, unter dem das Gas ausströmt, unter der Voraussetzung, daß genügend Luft zutreten kann und das Brennerrohr die nötige Öffnung hat. Daher muß ein fettes Gas, wie Ölgas, unter höherem Druck ausströmen als gewöhnliches Leuchtgas, damit die nötige Luft angesaugt werden kann, und damit dies der Fall ist, müssen die Luftlöcher im Brenner größer sein. Es wird für Ölgas ein Druck von 100 bis 120 mm wenigstens empfohlen. Es ist für die richtige Konstruktion eines Bunsenbrenners notwendig, je nach der chemischen Zus. des Gases und dem Betriebsdruck, die Luftlöcher und die Rohrweite des Brenners so zu bemessen, daß das Gas die zu seiner Entleuchtung notwendige Luftmenge ansaugen kann. Das Brennerrohr muß eine für die richtige Durchmischung notwendige Länge haben. Die Drosselung des Gasstromes zur Herstellung kleiner Flammen muß in der Ausströmungsöffnung selbst liegen. Ebenso muß die Luftregulierung leicht zu bewerkstelligen sein. Der nach diesen Grundsätzen konstruierte Brenner besteht aus einem ⊢-Stück, welches oben die Ausströmungsdüse enthält, welche durch eine Schraube, die von unten eingeführt ist, mehr oder weniger geschlossen werden kann. Das Gas strömt aus der Düse in das Brennerrohr und saugt die nötige Verbrennungsluft mit ein. Zur Regulierung der letzteren ist das Brennerrohr in einer Führung beweglich mit schrägem Schlitz, in welchem ein kleiner Zapfen des Rohres gleitet, so daß beim Drehen des Rohres sich dieser gleichzeitig nach oben oder unten bewegt. Es sind drei Brennerrohre von verschiedener Weite zum Brenner gehörig. Der horizontale Teil des ⊢-Stückes kann in einem Fuß festgestellt werden, so daß der Brenner in jeder Lage benutzt werden kann. Der Brenner ist von Dr. Peters und Rost in Berlin N. zu beziehen. *B.*

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 5, 2; Ref. Chem. Centr. 73, I, 613. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 677—678.

Purrmann. Bunsenbrenner mit stellbarer Pistonöffnung[1]). — Derselbe ermöglicht durch eine einfache Schraubendrehung eine nie russende Flamme von beliebiger Größe bei jeder Art von Gas herzustellen. Die Regulierung besteht aus einer feststehenden Nadel und einem konisch gebohrten Schraubenteil, der die Gasaustrittsöffnung enthält, durch dessen Einstellung der Gasaustritt sehr genau reguliert werden kann. Das Brennerrohr ist von der Gaszuführung unabhängig und an einem Stativ verstellbar, sowie mit einer Drahtkappe versehen. Der Brenner ist bei J. H. Büchler-Breslau erhältlich. *B.*

P. Süss. Mikrobrenner mit Aufsatz[2]). — Es handelt sich um einen mit kaum sichtbarer Flamme brennenden Brenner, der mit einem Aufsatz versehen ist und als Luftbad dienen kann. *Tr.*

A. Junghahn. Ein neuer kontrollierbarer Schießofen[3]). — Ein starkwandiges Kupferrohr, welches zur Aufnahme des Glasrohres dient, ist im Ofen befestigt. Das Glasrohr wird an einer Handhabe mit federnder Metallklemme in das Kupferrohr hineingeschoben und dort durch einen Bayonettverschluß zwischen Handhabe und Kupferrohr festgehalten. Zur Beobachtung kann das Glasrohr an der Handhabe nach Lösung des Verschlusses 15 bis 18 cm weit in einen vorgestellten Schutzkasten hineingezogen werden, in welchem zwei kleine seitliche Fenster mit dicken Glasscheiben und Beleuchtungsflamme angebracht sind. Es ist auch eine Vorrichtung zur gefahrlosen Öffnung des Rohres im Ofen getroffen. Der Ofen ist bei M. Kaehler und Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

T. S. Patterson. Modifikation eines Thermoregulators[4]). — Die Vorrichtung ist nach Art des D'Arsonvalschen Thermoregulators konstruiert und mit Toluol gefüllt, das durch Hg abgesperrt ist. Das Steigerohr ist am oberen Ende mit einem seitlichen Röhrchen mit Hahn und kleinem Reservoir versehen. Das freie Ende des Steigerohres ist etwas eingeschnürt und durch eine Membran verschlossen, gegen welche das Hg nach Einstellung des Regulators einen Druck ausübt, so daß die Membran sich wölbt und die dicht darüber befindliche Gasleitung ganz oder teilweise verschließt. *B.*

A. W. C. Menzies. Über die Empfindlichkeit eines Thermoregulators[5]). — Vf. beschreibt mit allen Einzelheiten die Form, Größenabmessung, Anordnung, Rührvorrichtung, Heizung usw. eines gewöhnlichen *Toluol-Thermoregulators*, mit dem es gelingt, die Temperatur eines Wasserbades bei 18^0 innerhalb eines Intervalls von 0,008^0, bei Abänderung der Konstruktion sogar von 0,0025^0, lange Zeit konstant zu halten. *Gthr.*

Charles Baskerville. Ein neues Bad für konstante hohe Temperaturen[6]). — Der App. besteht aus einem mit Porzellaneinsatz versehenen Wasserbad mit Cu-Deckel. Der Porzellaneinsatz hat im Boden drei Öffnungen zur Aufnahme von 3 Pt-Tiegeln. In dem einen befindet sich das Thermometer, im anderen der bekannte Thermoregulator, im dritten die zu untersuchende Substanz. Es soll hierdurch möglich

[1]) Chemikerzeit. 26, 11. — [2]) Pharm. Zeitg. 47, 981. — [3]) Chemikerzeit. 26, 1176—1177. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 456—457; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1262. — [5]) Chem. News 85, 68. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1027—1028.

sein, tagelang die Temperatur auf 350 bis 400° konstant zu erhalten. Alle Außenseiten sind durch starke Asbestdecken geschützt; die Erhitzung geschieht durch einen starken Bunsenbrenner. *B.*

P. Zimmermann. Ersatz für das Wasserbad[1]). — Vf. verdampft in einem einfachen App. in einem heißen Luftstrome und befestigt zu diesem Zwecke den Tiegel mit einem Drahtdreieck am oberen Ende eines Gasglühlichtcylinders, in dessen unteres Ende er einen Bunsenbrenner einführt. *Tr.*

W. Gallenkamp. Ein Trockenschrank mit Luftdurchströmung[2]). — Ein doppelwandiger Trockenschrank der gebräuchlichen Art für Wasserheizung ist oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit einem Röhrchen versehen, durch welches der beim Kochen des W. im Kasten entwickelte Dampf zu einem Dampfstrahlinjektor geführt wird, mit Hilfe dessen die Luft aus dem Trockenraum abgesaugt wird, während gleichzeitig durch ein Röhrchen im Boden des Trockenraumes vorgetrocknete Luft nachströmen kann. Damit die eintretende Luft nicht kalt in den Trockenraum eintritt, ist das Röhrchen zur besseren Wärmeübertragung, soweit es im W. liegt, mit Cu-Spänen gefüllt. Um Wärmeverluste nach außen zu vermeiden, sind Deckel und freiliegende Teile des Innengefäßes mit Filz geschützt. Ein kleines Manometer zeigt den Dampfdruck des Wasserkastens an, der bei Anlegung einer Einrichtung für konstantes Niveau berücksichtigt werden muß. Der App. ist bei Böhm u. Wiedemann in München zu beziehen. *B.*

Gustav Christ u. Co. Neueres über Laboratoriums-Vakuum-Trockenapparate[3]). — An Stelle der cylindrischen Trockenapp., in welche Schalen, Tiegel usw. nur schlecht untergebracht werden können und die Heizung nur durch Strahlung der heißen Gefäßwand erfolgt, wurden App. mit flachem Boden konstruiert, bei denen eine direkte Wärmeübertragung stattfindet, wodurch die Erhitzungszeit wesentlich abgekürzt wird. Eine weitere Neuerung besteht in einem cylindrischen Vakuum-Trockenapp. mit Dampfmantel für gespannten Dampf, in welchem Temperaturen bis zu 112° erzielt werden können. Die mit Gas geheizten App. sind mit einem Thermoregulator verbunden. Eine Kombination von Trocken- und Eindampf-Vakuum-App. besteht aus einem Doppelkessel für Wasserbadheizung von rechteckigem Querschnitt mit gewölbtem Deckel mit Abzugrohr für die Dämpfe, das zu einem Kondensator führt zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels. *B.*

Über einen neuen Vakuum-Eindick- und Trockenapparat[4]). — Vf. macht auf die Übelstände aufmerksam, welche die meisten Vakuumeindampfapp. aufweisen und empfiehlt einen App., der von der Firma Gustav Christ u. Co. ausgebildet worden ist und in den Handel gebracht wird. Die Neuerung besteht in dem flachen mit Dampf geheizten Boden, auf dem die Fl. überall in gleich hoher Schicht mit verhältnismäßig geringer Tiefe aufliegt. Diese Konstruktion soll verschiedene Vorteile bieten, und zwar soll die Bildung und Entw. der Dampfblasen erleichtert werden, das Kochen ruhiger erfolgen und Stoßen und Schäumen weniger heftig sein. Da die Heizfläche bis zum Schluß von Fl. bedeckt bleibt, wird

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **43**, 333—334. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 249. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 402—405. — [4]) Chemikerzeit. **26**, 557.

Anbacken vermieden. Die Ausbreitung in dünner Schicht auf ziemlich großer Fläche gestattet es, die Fl. vollständig einzudampfen, wobei auch die Möglichkeit vorhanden ist, zum Schluß die ausgeschiedenen Substanzen mit heißem W. statt mit Dampf vollständig zu trocknen. Der App. besteht aus 2 Tln., die durch einen Gummiring abgedichtet werden. Der Oberteil trägt die Armaturen und einen Dom und kann abgenommen werden. Der zugehörige Kondensator enthält im oberen Teil Kühler, im unteren Sammelgefäß mit Wasserstandsglas. Die App. werden in allen Dimensionen ausgeführt. *B.*

F. Gradenwitz. Trockenschrank mit Exsiccatoreinsatz [1]). — Um eine Anzahl von Tiegeln bei Wassergehaltsbestimmungen gleichzeitig trocknen zu können, hat Vf. einen cylindrischen Trockenschrank konstruiert, in welchen 10 bis 12 Tiegel gleichzeitig in einen mit Handgriff versehenen Einsatz hineingesetzt werden können, ohne den einzelnen Tiegel mit der Zange angreifen zu müssen. Derselbe Einsatz kann nach dem Trocknen direkt in einen geeigneten Exsiccator gebracht werden. Der App. ist von Dr. Rob. Muencke, Berlin NW., zu beziehen. *B.*

H. Wislicenus. Neue Apparate für Laboratorium und Vortrag [2]). — Heizbarer Vakuumexsiccator. Ein cylindrischer Exsiccator ist mit zwei Sieben über dem Boden versehen, durch welche die Enden einer Bleirohrspirale geführt sind, die so stark ist, daß dieselbe bei 100° einen Dampfdruck von 1 Atm. aushält. Die Heizung geschieht durch Wasserdampf. Der App. wird von der Firma Hugershoff in Leipzig geliefert. *B.*

A. Skita. Ein Vakuumexsiccator mit regulierbarer Glühlichtheizung [3]). — In eine zweite Bohrung des den Tubus eines Vakuumexsiccator verschließenden Gummistopfens ist ein Metallrohr eingeführt, durch welches die Zuleitungen zu zwei unter dem Deckel des Exsiccators befindlichen Glühlampen aus rubinrotem Glase hindurchgehen. Das Metallrohr ist von einen Gummischlauch umgeben, der mit Kupferdraht fest umwickelt und durch Asphalt und konz. Gummilsg. ausgefüllt ist, so daß jedes Vakuum ausgehalten wird. Ein Asbestschirm schützt den Deckel vor zu großer Hitze. Es wurden beobachtet im Vakuum mit 2 Lampen

zu je	10	Kerzen	in	5	Min.	38°,	in	10	Min.	55°
„ „	16	„	„	5	„	51°,	„	10	„	72°
„ „	25	„	„	5	„	65°,	„	10	„	88°
„ „	32	„	„	5	„	75°,	„	10	„	105°

Der Exsiccator ist von der Firma F. u. M. Lautenschläger, Berlin N., zu beziehen. *B.*

Francis G. Benedict und Charlotte R. Manning. Eine chemische Methode zur Vakuumerzeugung [4]). — Vff. empfehlen zur Erzeugung eines hohen Vakuums in H_2SO_4-Exsiccatoren, die Luft darin durch Ätherdampf zu ersetzen, der durch konz. H_2SO_4 absorbiert wird, wodurch Vf. in 8 bis 12 Min. ein Vakuum von 4 bis 1 mm erreichten. Als besonders geeignet hierfür werden die Hempelschen Exsiccatoren

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 292. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 49—53. — [3]) Chemikerzeit. 26, 898. — [4]) Amer. Chem. J. 27, 340—345.

genannt, bei welchen das Trockenmittel sich über der zu trocknenden Substanz befindet. *B.*

F. Jauda. Neue Laboratoriumsapparate[1]. — Chlorcalciumexsiccator. Um die Luft im Wagengehäuse zu trocknen, füllt Vf. ein kleines Trichterchen mit $CaCl_2$ und setzt dasselbe auf ein Gläschen, in welches die $CaCl_2$-Lsg. hineinfließen kann. *B.*

Apparate für Extraktion, Destillation, Sublimation. Torald Sollmann. Extraktionsapparat für die Erschöpfung wässeriger Flüssigkeiten durch nicht mischbare flüchtige Lösungsmittel[2]. — Die App. dienen zur Extraktion von nicht mehr als 25 ccm Fl. und zwar der eine für Fl. schwerer als W., der andere für solche leichter als W. Dieselben werden von E. Machlett a. Sons, 143 E. 23 Street New York, hergestellt. *B.*

Wilhelm Szigeti. Extraktionskolben mit Extraktsammler[3]. — Die Vorrichtung besteht aus einem etwa 300 bis 500 ccm großen Kolben, der nach unten in eine Röhre fortgesetzt ist, auf welche ein Wägegläschen aufgeschliffen ist, das während der Dest. durch ein Stück Gummischlauch festgehalten wird. An der Schliffstelle bildet sich beim Zusammensetzen des App. ein Luftring, der verhindert, daß Fl. in den Schliff eindringt. Es muß bei der Dest. darauf geachtet werden, daß die Temperatur während derselben nicht sinkt, da sonst durch Eindringen der Fl. in den Schliff Verluste entstehen können. *B.*

Neue Laboratoriumsapparate[4]. — Extraktionsapparat mit einem am Boden des Gefäßes angeschmolzenen mit Glashahn versehenen Ablaßrohr. Der App. soll gestatten, jederzeit leicht und ohne Verlust eine Probe dem App. zu entnehmen und zum Schluß denselben zu entleeren. Der App. wird von Dr. Siebert und Kühn in Cassel hergestellt. *B.*

O. Stephani und Th. Böcker. Ein neuer Extraktionsapparat[5]. — Zu ihren Versuchen, mit Chlf. aus konz. Laugen oder Salzlsgg. in W. sll. Substanzen auszuschütteln, konstruierten Vff. einen besonderen Extraktionsapp., da nach den üblichen Methoden nur unter großen Schwierigkeiten gearbeitet werden konnte. Dieser ist im Prinzip ein cylindrischer Scheidetrichter mit weitem Hals, an und in dem die übrigen Teile angegliedert sind. Der App. kann bei Extraktionen von Fll. mit spez. schwereren Extraktionsmitteln oder bei der Extraktion von festen Körpern mit jedem beliebigen Lösungsmittel verwandt werden. Der App. besteht aus einem Siedekolben, auf welchen mittels eines Y-Stückes der Scheidetrichter aufgesetzt ist. Durch den mit Stopfen verschlossenen Hals des Scheidetrichters reichen die Enden eines kleinen von W. durchströmten Kühlers, der die zu extrahierende Substanz vor Erhitzung schützen soll, ferner das als Verteiler ausgebildete untere Ende des Kühlers für das Extraktionsmittel. Das obere Ende des letzteren Kühlers ist mit dem seitlichen Arm des Y-Stückes durch eine Steigeleitung für die im Siedekolben entwickelten

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 28. — [2]) Amer. J. Pharm. **74**, 279—281; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 238. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 5, 125—126; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1034. — [4]) Chemikerzeit. **26**, 161. — [5]) Ber. **35**, 2698—2700; Chemikerzeit. **26**, 1042.

Dämpfe des Extraktionsmittels verbunden. Bei Extraktionen wird der Hahn des Scheidetrichters so eingestellt, daß nicht mehr Fl. in den Siedekolben zurückfließt, als oben durch Kondensation der Dämpfe in den Scheidetrichter hineingelangt. Der App. wird von C. Desaga in Heidelberg hergestellt. *B.*

G. Schüle. Modifizierter Soxhletscher Apparat[1]). — Die Hebervorrichtung liegt im Innern des App. und ist durch ein Überrohr geschützt. Dadurch wird der App. weniger zerbrechlich und nimmt weniger Platz ein. Der App. wird von der Firma F. Mollenkopf in Stuttgart angefertigt. *B.*

A. Griggner. Extraktionsapparat für auf dem Filter befindliche Niederschläge[2]). — Der App. besteht aus einem Siedekölbchen, in dessen Hals der Extraktionstrichter eingeschliffen ist. Auf dem breiten Rande des letzteren liegt der Metallkühler, der nach dem Donathschen Prinzip konstruiert ist. Der Extraktionstrichter besteht aus einem trichterförmigen Teil mit mehreren Einbuchtungen zur Aufnahme des Analysentrichters und einem cylindrischen Teil von 80 mm Höhe. Die Gesamthöhe beträgt 200 mm. Um Trichter von verschiedener Größe extrahieren zu können, sind die Tropfspitzen des Kühlers von verschiedener Länge an besonderen Ringen angebracht, die mit Bayonettverschluß am Kühler befestigt werden können. Der App. wird von der Firma W. J. Rohrbecks Nachf., Wien, geliefert. *B.*

Ferdinand Kryc. Universalmultiextraktor[3]). — Derselbe ist derartig eingerichtet, daß bei Anwendung eines Kühlers und eines Wasserbades ev. 4 verschiedene Substanzen allerdings mit demselben Extraktionsmittel ausgezogen und die Auszüge getrennt aufgefangen werden können. Die Dämpfe des Extraktionsmittels sammeln sich in einem gemeinsamen mittleren Rohre, das eine Siebplatte und darüber eine Schicht Glasperlen enthält, damit schon hier eine möglichst vollständige Kondensation der Dämpfe stattfindet und nur ein geringer Teil derselben in dem auf das Rohr aufgesetzten Liebigkühler verdichtet werden muß. Die spezielle Einrichtung des App. ist aus dem mit Zeichnung versehenen Original zu ersehen. Der App. wird in Kombination von 2, 3 und 4 Extraktionsapp. von Karl Woytacek, Wien IX, Frankgasse 6, ausgeführt. *B.*

A. Landsiedl. Neue Extraktionsapparate[4]). — Vf. beschreibt einen Universalextraktionsapp. für hoch und niedrig siedende Lösungsmittel an Hand einiger Figuren, ohne welche eine genauere Beschreibung an dieser Stelle nicht wohl möglich ist, weshalb diesbezüglich auf das Original verwiesen werden muß. Es werden genaue Vorschriften für den Gebrauch des App. gegeben. Desgleichen wird ein Heißdampfextraktionsapp. an Hand mehrerer Zeichnungen beschrieben. Die App. sind von Schmidt und Schübel in Frauenwald Thür. oder von V. E. Zahradnik, Wien V./1, zu beziehen. *B.*

Paul Radermacher. Ein neuer Extraktionsapparat[5]). — Der App. besteht aus einem geraden Vorstoß, in dessen Hals ein engeres

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 653. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 882—883. — [3]) Österr. Chemikerzeit. **5**, 2; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 614. — [4]) Chemikerzeit. **26**, 274—275. — [5]) Daselbst, S. 1177.

Rohr, das am unteren Ende die übliche Hebereinrichtung besitzt, eingeschliffen ist. Die im Siedekolben entwickelten Dämpfe passieren den Zwischenraum zwischen den beiden Röhren und treten am oberen Ende durch eine Anzahl Bohrungen in das innere Rohr ein, auf welches der Kühler aufgesetzt ist. Das Kondensat fließt im inneren Cylinder durch die zu extrahierende Substanz und gelangt durch die Hebervorrichtung in den Siedekolben zurück. Der App. wird von M. Kaehler und Martini, Berlin W., in verschiedenen Größen hergestellt. *B.*

J. Freundlich. Ein neuer Laboratoriumsdampfüberhitzer [1]). — Der App. besteht aus einem Dampfkessel aus Weißblech, dessen horizontaler Schnitt einen Kreisring darstellt; jedoch ist dieser Querschnitt nicht an allen Stellen gleich groß, sondern oben größer wie unten. Es ist daher aus dem cylindrischen Kessel in der Mitte ein Stück von der Form eines abgestumpften Kegels herausgelassen. In diesem Hohlraum ist die kupferne Überhitzerschlange, deren Windungen horizontal übereinanderliegen, untergebracht, die einerseits mit einem Stutzen des Kessels durch Verschraubung verbunden, andererseits zur Verb. mit dem Destillationsgefäß eingerichtet ist. *B.*

H. Mehring. Walzenförmiger Fraktionskolben [2]). — Der cylindrische Kolben hat 7 cm Querdurchmesser und 15 cm Längsdurchmesser und faßt bis zur Verjüngung $^1/_2$ l Fl., während ein Rundkolben von demselben Durchmesser nur 200 bis 250 ccm faßt. Der Kolben hat sich für Vakuumdest. sehr gut bewährt, es muß nur dafür gesorgt werden, daß der Kolben bis zum Hals im Bade steckt, damit kein Stoßen durch ungleichmäßige Erwärmung eintritt. Der App. wird von Max Kaehler und Martini in Berlin hergestellt. *B.*

Ferdinand Kryz. Neue Kühl- und Rührapparate [3]). — Es werden verschiedene Arten von Kühlern, die als Polyrückflußkühler, Eisrückflußkühler, Multikugelröhrenkühler bezeichnet sind, an Hand von Abbildungen beschrieben. Ersterer besteht aus einem weiten Kühlmantel, in welchen gleichzeitig mehrere Kühlerröhren eingesetzt sind. Die zweite Art ist durch ein weites Kühlgefäß ausgezeichnet, das die Kühlerröhre umgibt. Ersteres dient zur Aufnahme von Eis oder einer Kältemischung. Das Schmelzwasser wird durch eine um das untere Ende der Kühlerröhre gewundene Bleileitung abgeleitet. Der Multikugelröhrenkühler besteht aus mehreren Kugelröhren, die vom Kühlwasser durchflossen sind, während der Mantel als Kondensator dient. Die App. werden von Karl Woytacek, Wien IX, Frankgasse, in den Handel gebracht. *B.*

Anton Landsiedl. Destillations- und Rückflußkühler [4]). — Bereits im vorigen Jahre referiert [5]). *B.*

W. Gladbach. Scheibenkühler System Parobek [6]). — Derselbe besteht aus einer Anzahl scheibenförmiger Hohlkörper mit Muffen, die durch kurze Rohrstücke miteinander verbunden werden. Diese Anordnung hat vor anderen den Vorteil leichten Transports, einfacher Montage, leichter Reparatur durch Auswechseln der zerbrochenen Ele-

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 1084. — [2]) Daselbst, S. 556. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 5, 74—75; Ref. Chem. Centr. 73, I, 793—794. — [4]) Chemikerzeit. 26, 325—326. — [5]) JB. f. 1901, S. 175. — [6]) Chemikerzeit. 26, 735.

mente und großer Leistungfähigkeit. Der App. wird von der Firma Deutsche Steinzeugwarenfabrik, Friedrichsfeld, Baden, angefertigt. *B.*

Heinr. Goeckel. Kühler mit luftdicht verbundener Vorlage [1]). — Zur quantitativen und gefahrlosen Dest. leichtsiedender und feuergefährlicher Fl. wird der Vorlagekolben luftdicht mit dem Ablaufende des Kühlers verbunden. Dies wird dadurch ermöglicht, daß das Kühlerrohr durch eine Gabelung mit einem zweiten dem ersten parallelen Rohr verbunden ist, welches am oberen Ende durch den Kühlmantel hindurch nach außen geht und dort abgeleitet werden kann. Der letztere Teil der Gabelung dient so als Rückflußkühler. Als Vorzüge werden angeführt: 1. als Destillationskühler: quantitative Gewinnung des Destillates besonders leichtflüchtiger Substanzen; Wegfall der Explosionsgefahr bei der Dest. leicht brennbarer Substanzen; bequeme Verwendbarkeit bei Vakuumdest.; Möglichkeit zur Ablenkung schädlicher Gase; Verkürzung des Kühlmantels; 2. als Rückflußkühler: Vergrößerung der Kühlfläche, daher vollständige Kondensation. Zu beziehen durch Dr. Sauer und Dr. Goeckel, Berlin W. *B.*

P. N. Raikow. Über einige Laboratoriumsapparate [2]). — Vorstoß mit Ansatzröhrchen. An einem gewöhnlichen Vorstoß ist auf der Oberseite ein kleines Röhrchen angesetzt, das denselben für Dest. kleiner Substanzmengen im Vakuum oder unter Abschluß der Luft geeigneter machen soll. *B.*

M. H. Palomaa. Vorlagen für fraktionierte Destillation [3]). — Dieselben bestehen aus einer Anzahl Präparatengläser, die in einer geeigneten Fassung kreisförmig unter einer Glocke angeordnet sind. In der Mitte derselben befindet sich ein Auffangetrichter, der auf einer Magnetnadel befestigt ist, so daß er mit Hilfe eines Magneten von einer Vorlage zur anderen gedreht werden kann. Der App. ist von Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

Wilhelm Steinkopf. Apparat für Vakuumdestillation [4]). — Derselbe besteht aus einem 20 cm hohen und 5 cm weiten Cylinder, der mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch dessen Bohrung das Ende eines Vorstoßes hindurchgeht. In dem Cylinder sind in einem Gestell 4 Reagenzgläser untergebracht, die durch Drehung des Cylinders nacheinander unter den Ablauf des Vorstoßes gebracht werden können. Der App. wird von Dr. Bender und Dr. Hobein in München geliefert. *B.*

R. Kraus. Apparat für fraktionierte Destillation im Vakuum [5]). — 1. Für zwei Saugpumpen: Es sind zwei Kugeln übereinander angeordnet, die durch einen doppeltgebohrten Hahn voneinander getrennt sind. Die untere Kugel ist durch einen einfachen Glashahn abgeschlossen. Die obere Kugel ist mit zwei Ansätzen versehen zur Verb. mit dem Ablaufende des Kühlers und der Vakuumpumpe. Das Destillat sammelt sich in der unteren Kugel und wird von dort unter atm. Druck abgelassen. Wird nun in der unteren Kugel durch den Zweiweghahn von neuem Vakuum erzeugt, so geht nach Umstellung des Hahnes die Dest. von neuem vor sich. 2. Für eine Saugpumpe: Die Zweikugel-

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 683. — [2]) Daselbst, S. 734. — [3]) Daselbst, S. 337. — [4]) Daselbst, S. 407. — [5]) Daselbst, S. 1129—1130.

vorlage ist durch einen einfachen Glashahn statt des Zweiweghahnes geteilt; an die untere Kugel ist ein T-Stück angesetzt zur Verb. mit der Saugpumpe und zum Einlaß der Luft. Die App. werden von M. Kaehler und Martini, Berlin W., angefertigt. *B.*

Walter Burstyn. Druckregulator für die Vakuumdestillation im Laboratorium [1]). — Da Schwankungen des Vakuums bei Dest. die Trennungen der einzelnen Fraktionen sehr erschweren, empfiehlt Vf. einen „Manostaten", um den Druck im Dest.-App. automatisch konstant zu erhalten. Derselbe besteht aus 2 durch ein Stück Gummischlauch verbundenen Glasgefäßen, von denen das eine die Form eines Niveaugefäßes hat, dessen Hals durch einen Schliffstopfen verschlossen werden kann, das andere eine cylindrische Form hat mit unterem Schlauchansatzstück. Der cylindrische Teil ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen ein Glasrohr bis ungefähr auf den Boden des Cylinders reicht. An der Seite des Cylinders ist ein weiterer Stutzen angebracht. Das Niveaugefäß und das cylindrische Rohr sind mit Quecksilber gefüllt, das Glasrohr ist bis zur Oberfläche des Hg eingeführt. Glasrohr und seitlicher Stutzen sind mit der Vakuumpumpe und dem Dest.-App. verbunden. Druckschwankungen in letzterem werden dann durch Stellung des Quecksilbers in der Röhre ausgeglichen. Zur Erzielung größerer Genauigkeit empfiehlt es sich zuweilen, Paraffinöl statt Hg zu nehmen. *B.*

Zd. H. Skraup. Laboratoriumsnotizen [2]). — 1. *Eine Modifikation des Vakuumvorstoßes von Thorne.* Der Vorstoß besteht aus einem Glasrohr, das oben trichterförmig erweitert ist und unterhalb der Erweiterung einen Hahn trägt. Unterhalb des letzteren und senkrecht zum Rohr ist ein kurzes Rohr angeschmolzen, das in der Mitte gleichfalls einen Hahn besitzt und mit der Luftpumpe verbunden ist. Die Vorlage wird am unteren Ende des ersten Rohres angebracht. Das Auswechseln der Vorlage ohne Störung des Vakuums im Destillationskolben ist ohne weiteres verständlich. — 2. *Eisenkern für Glasersche Verbrennungsöfen.* Der Eisenkern ist durch lange Schlitze an Stelle der sonst gebräuchlichen runden Löcher gekennzeichnet. *Gthr.*

Walther Burstyn. Vakuumvorlage zur Destillation kleiner Substanzmengen [3]). — Dieselbe besteht aus einem einem Vorstoß ähnlichen Glasrohr, in welchem drei Proberöhrchen Platz haben, die durch einen Kautschukring in dem Glasrohr befestigt werden. Letzteres ist durch einen mit Glycerin abgedichteten Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen das Ablaufende des Kühlers eingeführt wird. *B.*

Br. Molle. Eine neue Zwischenvorlage für Vakuumdestillationen [4]). — Gegenüber den von Brühl, Schulz und Raikow angegebenen Vorlagen, denen gewisse Mängel anhaften, konstruierte Vf. eine soche, die leicht zu handhaben ist, beliebig große Mengen in Arbeit zu nehmen gestattet, einzelne Auffangegefäße ganz auszuschalten gestattet und eine sichere Trennung der einzelnen Fraktionen erreichen läßt. Der App.

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 5, 55; Ref. Chem. Centr. 73, I, 614—615. — [2]) Monatsh. Chem. 23, 1162—1164; Wien. Akad. Ber. 111, IIb, 966—968. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 4, 563; Ref. Chem. Centr. 73, I, 238. — [4]) Chemikerzeit. 26, 249—250.

besteht aus einem Vorstoß mit mehreren Abzweigungen mit T-förmig gebohrten Hähnen an den Abzweigstellen. Die Abzweigungen, welche senkrecht stehen, sind doppelwandig mit seitlich angesetzten Röhren, welche untereinander durch Schlauchenden verbunden sind und am Ende mit der Vakuumpumpe verbunden werden können. An dem unteren Ende der doppelwandigen Abzweigungen werden die einzelnen Vorlagekolben mittels Gummistopfen angebracht. Durch geeignete Stellung der Hähne kann jede Vorlage mit der Destillierleitung verbunden werden. Der App. ist bei Dr. R. Muencke, Berlin NW., zu beziehen. *B.*

Filtrierapparate. — F. Jauda. Neue Laboratoriumsapparate. Schnellfiltriertrichter[1]). — Das Ablaufröhrchen ist kurz abgeschnitten, verengt sich auf 2,5 mm und endigt frei in der Mitte eines angeschmolzenen Kugelröhrchens. Beim Filtrieren soll in der Kugel eine Luftverd. entstehen, die beschleunigtes Filtrieren bewirkt. Die Trichter eignen sich besonders für alkalische Laugen, die durch gehärtete Filter filtriert werden. *B.*

N. Jeuner. Neuer Filtrierapparat[2]). — Derselbe besteht aus einem Trichter von 60°, dem eine steile Wand aufgesetzt ist. Der Trichter ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein kurzer Cylinder mit Rohransatz hineinragt. Die Wirkung der Vorrichtung ist ohne weiteres ersichtlich. Der App. ist von C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien, Bonn a. Rh., zu beziehen. *B.*

P. N. Raikow. Über einige Laboratoriumsapparate[3]). — 1. Verbesserter Eistrichter. Die Verbesserung besteht in der Anbringung eines hohlen Deckels, der mit Kältemischung gefüllt werden kann, so daß auch die Oberfläche der im Trichter stehenden Fl. gekühlt werden kann. *B.*

B. N. Raikow. Über einige Laboratoriumsapparate[4]). — Heißdampftrichter. Derselbe besteht aus einem doppelwandigen Trichter, der durch Dampf geheizt wird. Der App. ist außerdem mit einem doppelwandigen Deckel versehen, der ebenfalls vom Dampf durchströmt wird. *B.*

Kaplan. Apparat zum selbsttätigen Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter unter gleichzeitiger Erzeugung eines luftverdünnten Raumes in der Filtrierflasche[5]). — Der App. besteht aus einer Saugflasche, in deren Halsöffnung sich der Trichter mit dem auszuwaschenden Niederschlag befindet, und einer höher stehenden Flasche mit der Waschfl. Aus letzterer führt ein Heber die Fl. auf den Trichter; außerdem ist die Waschflasche mit dem Saugstutzen der Saugflasche luftdicht verbunden. Die Wirkung der Einrichtung ist ohne weiteres verständlich. Die Vorrichtung wird von Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin C. geliefert. *B.*

J. Milbauer. Neuer Absaugtrichter[6]). — Ein Trichter mit langer Ablaufröhre ist bis zu $^1/_3$ der Länge mit einem sich verjüngenden Mantel umgeben, so daß der Trichter mit Hilfe eines Gummistopfens auf jeden beliebigen Kolben aufgesetzt werden kann. Am unteren Rande sind in

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 28. — [2]) Daselbst, S. 93. — [3]) Daselbst, S. 732. — [4]) Daselbst, S. 733. — [5]) Daselbst, S. 1156. — [6]) Daselbst, S. 607.

dem Mantel mehrere kleine Öffnungen angebracht zum Absaugen der Luft aus dem Kolben; außerdem ist am oberen Ende ein Röhrchen angeschmolzen zur Verb. mit der Wasserstrahlpumpe. Der Trichter wird auch in einer zur Aufnahme von Goochtiegeln geeigneten Form hergestellt. Die App. werden von der Firma F. Hunĕk, Prag, hergestellt. *B.*

J. Katz. Verbesserter Büchnerscher Trichter zum Absaugen von Niederschlägen [1]). — Derselbe besteht aus einem Trichterstück mit unten schrägen, oben geraden Wänden, in welchen ein Einsatzbecher mit perforiertem Boden eingesetzt wird. Die Dichtung geschieht durch ein Gummiband, welches außen umgelegt wird. Zur Festlegung der Filterscheibe wird ein geschliffener Porzellanring beigegeben. Der App. wird von Franz Hugershoff in Leipzig geliefert. *B.*

J. Katz. Einige neue Laboratoriumsapparate [2]). — Es handelt sich um die Beschreibung einer von G. Sander beschriebenen *Filtriervorrichtung* für äth. oder Chlf.-Lsgg., die aus zwei mit einem Filtrierapp. verbundenen Standflaschen besteht. Ferner wird vom Vf. ein *Perforator* beschrieben, der aus einem gewöhnlichen Soxhletapp. besteht, in den an Stelle der sonst üblichen Patrone eine um einen Glasstab wendeltreppenartig gewundene Glasspirale eingesetzt ist. Wendet man Chlf. zum Perforieren an, so nehmen die Chloroformtropfen ihren Weg auf den Windungen der Spirale und bleiben so lange Zeit mit der zu extrahierenden Fl. in Berührung. Ein analoger App. ist vom Vf. auch für Extraktion mit spez. leichteren Fll. beschrieben. Die Perforatoren sind von Fr. Hugershoff, Leipzig, zu beziehen. *Tr.*

Leo Glaser. Neue Scheideflasche, ein Ersatz für die Florentiner Flasche [3]). — Dieselbe besteht aus einer Flasche mit Ablaßhahn dicht über dem Boden. Ein Scheidetrichter ist in den Hals der Flasche eingeschliffen. Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der bequemen Handhabung, größeren Stabilität, in der Möglichkeit, die Flasche leicht zu reinigen und ein Verdunsten von Fl. auszuschließen. Der App. wird von der Firma F. Bitt u. Co. in Doberan, Mecklenburg, in allen Größen hergestellt. *B.*

Elektrische Apparate. — D. Negreano. Verfahren zur elektrischen Trennung von metallischen Bestandteilen eines Minerals von seiner Gangart [4]). — Eine Platte und eine Scheibe aus Metall werden mit den Polen einer Whimhurst-Elektrisiermaschine verbunden. Siebt man auf diese Anordnung ein Gemisch von feinen Pulvern von S und Mennige, so sammelt sich der S auf der Platte, die Mennige auf der Scheibe. Ähnliches kann man mit gepulverten Erzen ausführen. Die metallischen Bestandteile sammeln sich an der einen, die Gangart an der anderen Platte. Auch goldhaltige Sande dürfte man so von ihrem Gold befreien können. *H. D.*

R. Abegg. Ein einfacher Flüssigkeitswiderstand zum Laboratoriumsgebrauch [5]). — Ein U-Rohr, in dem der Widerstand zwischen zwei ein-

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 356. — [2]) Pharm. Zeitg. **47**, 937—938. — [3]) Chemikerzeit. **26**, 1145; Pharm. Zeitg. **47**, 938. — [4]) Compt. rend. **135**, 1103. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 43—44.

geschmolzenen Elektroden durch mehr oder weniger tiefes Einführen eines Glasstabes geändert wird. *H. D.*

R. A. Lehfeldt. Elektrisches Heizen[1]). — Eine von einem Vakuum umgebene Glasröhre enthält W., das durch eine elektrisch geheizte Platinspirale erwärmt wird. Gewöhnliches W. ist besser als destilliertes, da die in ersterem auftretende schwache Elektrolyse ein ruhiges Sieden hervorbringt. Man kann verschiedene Temperaturen durch Wahl verschiedener Fll. in dem App. erzeugen. *H. D.*

Fritz Hanfland. Elektrisch geheizter Apparat zur gefahrlosen Destillation leicht entzündlicher Flüssigkeiten[2]). — Der App. besteht aus einem doppelwandigen, cylindrischen Schrank, in welchen der zu erhitzende Kolben hineingesetzt wird. In dem Raume zwischen den beiden Wänden sind eine Anzahl von Spiralen untergebracht, die elektrisch erhitzt werden. Die äußere Wand des Cylinders ist durch eine isolierende Linoleumbekleidung gegen Ausstrahlung geschützt. Als Kondensator für die Dämpfe wird ein Metallkühler empfohlen, der eine Verbesserung des Kugelkühlers ist und aus einem doppelwandigen Cylinder besteht, der in einen Kühlmantel eingesetzt ist. *B.*

Guntz. Über einen elektrischen Heizapparat[3]). — Die übliche Isolierung und der Wärmeschutz der stromdurchflossenen Heizdrähte aus Pt, bestehend aus Asbest oder schmelzbarem Email, hat den Nachteil, das Pt leicht zu zerstören. Durch die Aluminate von Mg und Ca wird Pt dagegen auch bei sehr hohen Temperaturen nicht angegriffen. Das zu erhitzende Porzellanrohr wird mit einer Paste, aus MgO und Al_2O_3 zusammengerührt, bestrichen, der Pt-Draht herumgelegt, mit einer neuen Lage der Paste bestrichen und das ganze mit Asbest umwickelt. *H. D.*

Henry M. Howe. Ein elektrischer Widerstandstiegelofen aus Magnesia für Laboratoriumszwecke[4]). — In einem Block aus Magnesia befindet sich eine Aushöhlung, in welche ein Magnesiatiegel paßt. Die Wand der Aushöhlung enthält spiralige Furchen, in die der Heizdraht aus Platin (unter 1200° auch Nickel verwendbar) eingebettet ist. Der Block ist von oben nach unten durchgeschnitten, wird also aus zwei halbcylindrischen Stücken zusammengesetzt. Er ist so hoch, daß er gerade mit dem Tiegelrand abschneidet. Auf den Block wird ein Ring von Magnesia gesetzt und das Loch des Ringes wird mit einem Magnesiastöpsel verschlossen. Durch diesen von oben hindurchgehend und gleichzeitig mit ihm abnehmbar hängt in den Tiegel hinein das Thermoelement, dessen Lötstelle zwischen zwei Stahlscheiben eingebettet ist. Die Magnesia darf nicht Si-haltig sein, weil sonst das Pt angegriffen wird. Der Ofen eignet sich gut für die Aufnahme der Abkühlungskurven des Stahls, kann auch zum Eichen von Thermoelementen mittels des Kupferschmelzpunktes gebraucht werden. In letzterem Falle leitet man zur Vermeidung der Oxydation ein Gasgemisch von gleichen Volumina CO und CO_2 ein. Um die Strahlungsverluste zu verringern, umgibt man den ganzen Ofen mit gepulvertem Kalk. *H. D.*

---

[1]) Chem. News **85**, 188. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 1108. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 153—158. — [4]) Amer. Inst. Min. Eng. Trans. 1901; Stahl u. Eisen **22**, 212; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 794.

W. C. Heraeus. Elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen [1]). — Die bisherigen Öfen wurden durch eine Platindrahtspirale geheizt, die um die Heizröhre herumgewickelt ist und durch Strom erwärmt wird. Zu dünne Pt-Drähte sind wenig haltbar, auch ist die Berührungsfläche mit der Heizröhre klein. Vf. benutzt deshalb Streifen von dünner Platinfolie (0,007 mm dick), die um das Heizrohr spiralig umgewickelt werden. Man erreicht in wenigen Minuten Temperaturen von 1400 bis 1700° und kann die Temperatur aus dem Widerstande der Wickelung berechnen, der mit zunehmender Temperatur zunimmt. Die Heizung ist sehr gleichmäßig, es existieren im Rohr nur Unterschiede von wenigen Graden. Das Heizrohr steckt in einem weiteren Chamotterohr, das in einem Eisenrohr liegt. *H. D.*

E. Haagn. Elektrisch geheizte Öfen mit Platin-Folienwickelung [2]). — Vf. demonstriert die Öfen mit Platinfolienwickelung (vgl. voriges Referat). Man kann bis zu Temperaturen von 1700° gelangen. Als Heizrohr ist Magnesia nicht gut verwendbar, weil es bei hohen Temperaturen zu leiten beginnt und weil die elektrolytische Metallabscheidung die Platinfolie schnell zerstört. Marquardtsche Masse der Berliner Porzellanmanufaktur zeigt ebenfalls Elektrolyse, aber nur in kleinem Maße. Vf. bespricht einige Verwendungsarten des Ofens: Schmelzpunkts- und Umwandlungspunktsbestimmungen, Darst. von Legierungen, Darst. von reinem N_2 aus Luft, Reinigen von elektrolytischem O_2 oder H_2, Aschenbestimmungen und sonstige Verbrennungen, Elementaranalyse, Kohlenstoffbestimmung im Eisen, Untersuchung von Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten usw. — Heraeus demonstriert im Anschluß an den Vortrag von Haagn ein Rohr aus *Iridium*, das Temperaturen von 2200° verträgt. Es wird elektrisch geheizt. In dem Ir-Ofen hat Heraeus *Quarz* geschmolzen und hat aus demselben Quarzgefäße blasen lassen. *H. D.*

Louis Liebmann. Über einen modifizierten Moissanschen Schmelzofen [3]). — Vf. baut seinen Ofen aus besonders geformten, sehr feuerfesten Steinen auf (sogenannte Normalkabelsteine), deren Aushöhlungen den Ofenraum bilden. Vf. nimmt folgende Vorteile für seinen Ofen in Anspruch: Jederzeit fertig zu allen elektrischen Erhitzungsarten; geeignet für jede Menge Beschickungsgut (20 g bis 15 kg); Anschaffungs- und Verschleißkosten im Vergleich zu anderen Öfen unbedeutend; Arbeiten in jeder Gasatmosphäre möglich; Ermöglichung genauer Beobachtung des Vorganges; beliebig große Stromstärken, 20 bis 1000 Amp. *H. D.*

Verschiedene Apparate. — H. Wislicenus. Neue Apparate für Laboratorium und Vortrag [4]). — 1. Sterische Modelle für organische Chemie. Dieselben bestehen aus Tetraëdern mit abgestumpften Ecken aus leichtem schwarzen Karton und sind durch schwarzen Siegellack zu Komplexmodellen zu verbinden. Dieselben haben 10 cm Kantenlänge für Demonstrationszwecke und 5 cm Kantenlänge zum Selbststudium. Es sind 25 Konfigurationen vorrätig. — 2. Präparatenglas für Unterrichts-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 201—203. — [2]) Daselbst, S. 509—512. — [3]) Daselbst, S. 125—128. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 49—53.

sammlungen. Das Wesentliche an denselben ist der sogenannte Demonstrationsstopfen für Präparate, deren charakteristische Gerüche in der Vorlesung vorzuführen sind. Der Stopfen ist hohl und endigt oben in einer Kapillaren. Über derselben ist eine Kappe auf den Stopfen aufgeschliffen. In die Kappe kommt etwas Glaswolle oder Watte. Ein Tropfen Substanz, welcher beim Umkehren der Flasche aus der Kapillaren austritt, erteilt der Glaswolle den charakteristischen Geruch, ohne daß das Präparat selbst durch längere Berührung mit der Luft leiden kann. — 3. Einfaches Glasröhrensystem. Der Hauptbestandteil desselben ist ein Dreiwegrohr von besonderer Form. Dasselbe besteht aus einem 100 mm langen und 15 mm weiten Rohrstück, das sich nach oben auf 7 mm verjüngt und so 30 mm lang ist. An das weitere Rohr ist seitlich ein Schlauchstutzen von 35 mm Länge angeschmolzen. Dieses Dreiwegrohr wird mit anderen Ergänzungsstücken zu folgenden App. zusammengesetzt: a) zu einem Filtrierapp. für kleine Proben; b) zu einem einfachen und wirksamen Rückschlag- und Steuerventil; c) zu einem Vakuumdest.-App.; d) zu einer Vorrichtung zur titrimetrischen Fe-Bestimmung; e) zu verschiedenen anderen Hilfsapp. (beliebig verstellbarer Kühler, Niveauregulator für Wasserbäder, einfacher Thermoregulator, App. aus gewöhnlichen Flaschen und Kolben, Waschflaschen, Saugfilterflaschen, Destillationskolben usw., Ansaugvorrichtung für Heber). Im Original ist jede Verwendungsart durch eine Figur erläutert. Der App. nebst Zubehör zu den einzelnen Zwecken, desgleichen die unter 1 und 2 beschriebenen App. sind bei der Firma Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

Arthur Dujardin. Neue Laboratoriumsapparate[1]). — Geschliffener Glasstopfen mit Ansatzröhren. In einen Glasstopfen, der konisch geschliffen ist, so daß er für verschiedene Halsweiten paßt, sind zwei Glasröhren eingeschmolzen zur Verb. mit anderen App., so daß der Inhalt des Gefäßes nicht mit Kautschuk in Berührung kommt. — Verbindungsrohr mit angeschmolzenem, durch einen Glashahn verschließbaren Einlauf. Die Vorrichtung ermöglicht die Eintragung von Fll. in ein Reaktionsgefäß ohne Unterbrechung von Gaszuführungen unter Vermeidung einer besonderen Bohrung hierfür im Korke. Die App. sind durch F. Verbrèse, Lille, Rue de Molinel 47, zu beziehen. *B.*

L. Bongardt. Neue Halter für Reagenzgläser, Kochkolben, Glühtiegel usw.[2]). — Die Halter sind aus einem Stück rohem oder matt vernickeltem Federstahl hergestellt und zeichnen sich durch ihre besonders einfache und praktische Konstruktion aus. *B.*

H. Sertz. Verwendung von Porzellanuntersatzringen bei analytischen Arbeiten[3]). — An Stelle von Untersatzringen aus Kork, Stroh usw. empfiehlt Vf. solche aus Porzellan für Porzellan- und Platinschalen usw. Die Ringe sind von beiden Seiten für verschieden große Schalen verwendbar. Dieselben sind von Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

E. Junkers. Neuer Abfülltrichter „Reform“[4]). — Der Trichter, der besonders beim Arbeiten mit Ballons Verwendung finden soll, besteht

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 338—339; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1169. — [2]) Chemikerzeit. 26, 705. — [3]) Daselbst, S. 182. — [4]) Daselbst, S. 582

aus einem mit Tubus, sowie mit Einlauf versehenen cylindrischen Gefäß, welches nach unten konisch verläuft und in ein etwa 30 cm langes und 25 mm weites, schräg abgeschliffenes Rohr endigt. Eine um das Ablaufrohr umgelegte Stahlklemme dient zum Halten auf dem Ballonhalse. Es soll durch diese Vorrichtung Spritzen und Entw. schädlicher Dämpfe verhindert werden. Der App. ist von Max Kaehler und Martini in Berlin W. zu beziehen. *B.*

W. N. Iwanow. Eine neue Art des Abichschen Mörsers [1]). — Wenn man im Abichschen Mörser ein Mineral pulverisiert, kommt es häufig vor, daß, wenn sich zwischen dem Pistill und dem Mörser ein Teilchen des Minerals festsetzt, das Herausbringen des Pistills sehr schwer wird und man sich manchmal stundenlang damit plagen muß. Vf. schlägt daher vor, den cylindrischen Teil des Mörsers nicht aus einem Stück, sondern aus zwei Teilen zu machen. Klemmt sich das Pistill fest, so können beide Teile einfach auseinandergeschraubt werden, wobei das Pistill frei wird. Der Notiz sind Abbildungen des vervollkommneten Mörsers beigelegt. *Lw.*

Adolf Mayer. Vorschläge zu einer rationellen Folge von Siebnummern der zu agrikulturchemischen und ähnlichen technischen Untersuchungszwecken dienenden Siebsätze [2]). — Die üblichen Siebweiten von 0,5, 1, 1,25, 1,5, 2,0 mm sind unrationell, da die Stufen sprungweise wechselnd und willkürlich sind. Die einzige Weise, um zu einer rationellen Folge zu kommen, ist, periodisch zur ganzen Zahl zurückzukehren, und zwar unter Berücksichtigung der 10. Ist n die Anzahl der Stufen, die zwischen 1 und 10 liegen sollen, so berechnet sich der Zuwachs x für die Stufe aus $(1 + x)^n = 10$. So ergibt sich für $n = 5$, $x = 0,585$ daher die Reihe 1, 1,585, 2,512, 3,982, 6,311, 10. *B.*

C. Schwalbe. Eismühle [3]). — Um Eis in feiner Zerteilung, wie es zur Herstellung von guten Kältemischungen erforderlich ist, herzustellen, verwendet Vf. eine Eismühle, die nach Art der in allen Haushaltungen gebräuchlichen Reibmaschine konstruiert ist. Die Ränder der Siebtrommel sind aufgebogen, so daß beim Drehen der Trommel das Eis abgeschabt wird und als Pulver in die Trommel hineinfällt. Ein im Innern der letzteren angebrachter Forträumer befördert das Eismehl in eine untergestellte Mulde. Die Mühle kann leicht auseinander genommen und getrocknet werden. Dieselbe ist durch Max Kaehler und Martini in Berlin zu beziehen. *B.*

Ferdinand Kryz. Neue Kühl- und Rührapparate [4]). — Temperierrührer. Ein unten erweitertes cylindrisches Glasgefäß kann durch einen Antrieb in Rotation versetzt werden, während ein Strom kalten W. die Rührvorrichtung durchfließt. Für den Abfluß des Kühlwassers ist am oberen Ende seitlich ein Röhrchen angeschmolzen. — Kälterührstab. Derselbe besteht aus einem Glasrohr, daß am unteren Ende erweitert ist und mit Eis oder einer Kältemischung gefüllt und durch einen Stöpsel geschlossen werden kann. Die Röhre trägt zwei oder mehr

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 397. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 601—606. — [3]) Chemikerzeit. 26, 161. — [4]) Österr. Chemikerzeit. 5, 74—75; Ref. Chem. Centr. 73, I, 793—794.

seitliche Flügel und kann von Hand oder durch eine Rotationsvorrichtung betätigt werden. Die App. sind von Karl Woytacek, Wien IX, Frankgasse, zu beziehen. *B.*

Leonhard Mamlock. Turbine mit direkter Rührvorrichtung [1]). — An der Drehachse einer Rabeschen Turbine ist eine Führung angebracht, in welche der Glasrührer direkt eingesetzt werden kann. Man erreicht hierdurch eine große Tourenzahl bei geringem Wasserverbrauch, da keine Übersetzung nötig ist. Der App. wird von Max Kaehler und Martini, Berlin W., geliefert. *B.*

Gerald J. Moody. Eine neue Laboratoriumsschüttelmaschine [2]). — Durch eine einfache Vorrichtung versetzt Vf. zu schüttelnde Flaschen usw., die auf einem Gestell befestigt sind, mit beliebiger Geschwindigkeit in auf- und abgehende Bewegung. Der App. ist von White, Camberwell, zu beziehen. *B.*

C. Kippenberger. Misch-, Trenn- und Schüttelmaschine [3]). — Vf. beschreibt an Hand einer Anzahl von Zeichnungen einen App., der beim Mischen und Ausschütteln spez. verschieden schwerer Fll. und beim Mischen und Extrahieren von trockenen, gepulverten Substanzen, ferner bei der Trennung spez. verschieden schwerer Fll. auch solcher, die sich in einem emulsionsartigen Zustande befinden und beim gleichmäßigen Schütteln und Bewegen von Flüssigkeitsschichten sich sehr gut bewährt hat und hierin vor ähnlichen App. besondere Vorzüge bieten soll. Da eine genauere Beschreibung des ziemlich komplizierten Mechanismus ohne Figur nicht wohl möglich ist, muß diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. Die Vorrichtung kann von Hand oder maschinell angetrieben werden. Dieselbe ist von Max Kaehler und Martini in Berlin W. zu beziehen. *B.*

E. C. Spurge. Ein Apparat zur Trennung nicht mischbarer Flüssigkeiten durch Centrifugieren [4]). — Um Fll., die sich nicht mischen, wie sie bei der Extraktion von Alkaloiden zuweilen erhalten werden, dagegen leicht emulgieren, zu trennen, empfiehlt Vf. die Centrifuge und beschreibt die Herstellung einer einfachen Vorrichtung für diesen Zweck. In derselben Weise erreicht Vf. die Bestimmung von Citral, Eugenol usw. in Hirschsohnschen Flaschen, indem er nach der Absorption die Flasche auffüllt und etwa 2 Min. lang centrifugiert. *B.*

A. Gawalowski. Platinierte Aluminiumgeräte [5]). — Da Schalen aus reinem Al beim Eindampfen von Fluß- oder Mineralwasser sich öfters mit einer nur schwierig zu entfernenden, schwärzlich braunen Kruste überziehen, so überzieht Vf. die blanken Gefäße mit einer dünnen Pt-Schicht, indem er dieselben mit einer 5- bis 10%igen wäss. Lsg. von $PtCl_4$, die durch KOH eben alkalisch gemacht worden sind, anreibt. Der so erhaltene Überzug ist sehr dauerhaft und bleibt beim Eindampfen von W. blank. Die Platinierung kann natürlich auch auf der Außenseite angebracht werden und empfiehlt sich auch für Wagschalen, Wagbalken und Geww. aus Al. Vergoldung oder Versilberung in gleicher Weise ist nicht gelungen, ebensowenig Platinierung von Nickeltiegeln. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 985. — [2]) Chem. News 86, 230. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 755—758. — [4]) Pharm. J. [4] 14, 451—452; Ref. Chem. Centr. 73, II, 237. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 618—619.

A. Hebebrand. Platinschale mit Zuglöchern und Schornstein[1]. — Die Platinschale ist in einem Abstande von 0,8 cm vom Rande mit einem Kranz von 25 bis 30 Löchern von 0,2 cm Öffnung versehen worden und wird durch einen Schornstein aus Al bedeckt. Es soll so das Hineinfallen von Fremdkörpern in die Schale vermieden und lebhaftere Verbrennung erzielt werden. Die Vorrichtung ist von W. C. Heraeus, Hanau, zu beziehen. *B.*

A. Trillat. Apparat zur Untersuchung von Kontaktwirkungen. Anwendung der Platinspirale[2]. — Vf. beschreibt an der Hand einer Zeichnung einen für das Studium von *Kontaktwirkungen* mit Hilfe einer glühenden Pt-Spirale geeigneten App. In eine senkrecht stehende Glasröhre (Oxydationskammer), die nach Art der Liebigschen Kühler von einem Wassermantel umgeben ist, münden — durch Gummistopfen verbunden — von beiden Seiten mit ihren Enden Messing- oder Ag-Röhren, die innerhalb der Glasröhre durch eine Pt-Spirale leitend verbunden sind. Der zu untersuchende Flüssigkeitsdampf gelangt, mit trockener Luft oder Wasserdampf gemischt, durch die obere Röhre an der elektrisch zum Glühen gebrachten Spirale vorbei und durch das untere Metallrohr in ein mit Eis gekühltes Kölbchen und mehrere Waschflaschen. *Gthr.*

J. F. Hoffmann. Verfahren und Apparat zur Bestimmung des Wassergehalts in festen Körpern und Lösungen[3]. — Der App. besteht aus einem Destillationsgefäß aus Metall mit 3 Stutzen für Thermometer, Fülltrichter und Übergangsrohr zum Kühler. Sämtliche Öffnungen sind durch Verschraubungen gedichtet. An dem unteren Ende des Kühlers wird das Aufnahmegefäß für das Destillat angebracht. Die einzige Verwendung, die der App. bis jetzt gefunden hat, ist die zur Bestimmung des Wassergehalts von Körnerfrüchten, die pro 100 g ungeschroten mit 200 ccm gutem Schmieröl und 10 ccm Terpentinöl in den App. hineingebracht und gut geschüttelt werden. Durch einen kräftigen Brenner wird das Öl in 8 Min. auf 180° erhitzt und einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten, z. B. bei Gerste 5 Min. lang, Weizen 4 bis 5 Min., Roggen 3 bis 4 Min., Hafer 4 Min., Mais 8 Min. lang. Dann läßt man 50 ccm Terpentinöl mit 5 Proz. Toluol einfließen, erhitzt schnell auf etwa 200° und läßt abkühlen. Das Aufnahmegefäß enthält nun alles W. und Terpentinöl. Man schüttelt ein wenig, um am Glase anhaftende Wassertropfen zu sammeln, und liest an der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilten Aufnahmeröhre ab. Zu dieser Zahl müssen 0,2 ccm hinzugefügt werden für das im Terpentinöl gelöste W. Der App. wird von der Glasbläserei des Instituts für Gärungsgewerbe, Berlin N., geliefert. *B.*

W. Herzberg. Ein neuer Filtrierpapierprüfer[4]. — Die Einrichtung beruht auf dem Mariotteschen Prinzip und besteht aus einem Glasrohr, das oben und unten in Messingkappen eingedichtet ist. Die obere Kappe ist mit zwei Öffnungen versehen für einen Fülltrichter mit langem Rohr und einen Glashahn. Die Öffnung der unteren Kappe ist

---

[1] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 719—720. — [2] Bull. soc. chim. [3] 27, 797—803. — [3] Wochenschr. Brauerei 19, 301—302; Ref. Chem. Centr. 73, II, 152—153. — [4] Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 5, 70—76; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1490—1491.

durch das eine Ende eines V-Rohres ausgefüllt, das am tiefsten Punkte einen Dreiweghahn besitzt. Das andere Ende dieses Rohres ist mit dem aus Messing hergestellten Filtriercylinder in Verb., der aus zwei Teilen besteht, die durch Schrauben aufeinander befestigt werden können. Zwischen beide Teile wird das zu prüfende Filtrierpapier eingespannt. Der obere Teil ist mit einem Ablauf versehen. Zum Versuch wird destilliertes, gut ausgekochtes W. benutzt, mit dem der App. gefüllt wird, bis es aus dem Ablauf austritt. Es wird alsdann die Zeit beobachtet, in welcher das Papier eine gegebene Menge W. hindurchgelassen hat und daraus die Menge W. gefunden, welche pro Minute bei 20° durch 100 qcm Papier hindurchläuft. Der Druck wird durch die Höhe der Trichterröhre über dem Wasserspiegel im Filtriercylinder bestimmt. Der App. gibt auch Aufschluß über die Festigkeit der Papiere, da die Druckhöhe bestimmt werden kann, bei welcher das Papier reißt. *B.*

Vorlesungsversuche.

E. Jordis. Quecksilberwanne für Vorlesungszwecke [1]). — Um ohne weitere Schwierigkeiten 10 Barometerrohre dicht nebeneinander aufzustellen und doch nicht mehr als etwa 12 kg Hg zu gebrauchen, hat Vf. eine Wanne konstruiert, die aus einem Holzklotz besteht, in welchen eine 3 cm breite und 2 cm tiefe Rinne eingeschnitten ist. Hinter dieser liegt die etwa 6 cm tiefe Wanne, deren Wände nach unten schräg verlaufen. Die Barometerrohre werden in der Wanne umgekehrt, mit dem schmalen langen Fläschchen, das die Substanz enthält, beschickt und in die Rinne hinübergesetzt. Dort werden sie in dem Ausschnitt einer Leiste über der Wanne durch eine Sperrfeder gehalten. Der App. kann von Dr. Bender und Dr. Hobein in München bezogen werden. *B.*

Friedrich C. G. Müller. Messende chemische Versuche [2]). — Um den quantitativen Verlauf von Rkk. gasförmiger Körper zu zeigen, benutzt Vf. an Stelle von pneumatischen Wannen einen Glockenapp., der aus 2 tubulierten Glasglocken von 5 cm Weite, 35 cm Höhe und etwa 600 ccm Inhalt besteht. Der Tubus ist durch einen Kautschukstopfen mit 2 Hahnröhren verschlossen. Die Glocken sind von oben nach unten mit 10 ccm-Teilung versehen und stehen in 8 cm weiten und 40 cm hohen Cylindern. Beide sind durch einen kapillaren Schlauch mit einem 2 cm weiten und 20 cm langen Rk.-Rohre aus schwer schmelzbarem Glase in Verb. Die Glocken werden durch Messingklammern in ihrer Lage gehalten. Durch Heben und Senken der Glocken findet Bewegung des gasförmigen Inhalts der Glocken statt. Der App. kann von Max Kaehler und Martini, Berlin, bezogen werden. Des weiteren werden Versuche beschrieben, zu denen der App. dienen kann. 1. Luftanalyse und Verbrennung: Zu diesem Zwecke wird in den Tubus der einen Glocke ein Hahnrohr eingesetzt, welches gleichzeitig eine Einrichtung für die elektrische Zündung des Inhalts der Glocke trägt.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 675—676. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 14, 330—339; Ref. Chem. Centr. 73, I, 93—94.

2. Um die Zerlegung des Wasserdampfes durch brennende Metalle zu zeigen, wird vor einen solchen Glockenapp. ein Hartglasrohr geschaltet, in dem Mg-Band auf die Entzündungstemperatur erhitzt wird, während aus einem Kochkölbchen Wasserdampf hindurchgeleitet wird. Ferner werden Versuche bezüglich der Wertigkeitsverhältnisse von Cl, O und N, sowie solche über Gasvol. und Mol.-Gew. und Rkk. gasförmiger Körper untereinander beschrieben. *B.*

P. Rischbieth. Gasvolumetrische Schul- und Vorlesungsversuche [1]). — Vf. beschreibt einige einfache Absorptionsversuche, Darst. reiner Gase, Hofmannsche Versuche und quantitative Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Dieselben werden alle mit Hilfe der modifizierten Bunteschen Gasbürette ausgeführt. Letztere faßt von Hahn zu Hahn genau 100 ccm und ist etwas weiter, um die Länge der Röhre nicht zu vergrößern. Der obere Hahn ist ein Zweiweghahn, der die Bürette einmal mit einem Trichteransatz von 25 ccm Inhalt verbindet, dann aber auch mit einem gebogenen Ableitungsrohr. Der untere Hahn ist einfach und mit einer Ablaufspitze versehen. Unter dem Zweiweghahn sind 2 Pt-Drähte eingeschmolzen für elektrische Zündung. *B.*

C. E. Waters. Ein einfacher Apparat zur Demonstration der Darstellung von Wassergas [2]). — Ein starkes 2zölliges Eisenrohr ist an beiden Enden mit Kappen verschlossen; in die untere derselben ist ein engeres Röhrchen eingeschraubt zur Verb. mit einer O-Flasche. Ein am unteren Ende des Rohres seitlich eingeschraubtes Rohr liegt in einem Verbrennungsofen und dient zur Überhitzung des aus einem kleinen Erlenmeyerkölbchen entwickelten Wasserdampfes. Das starke Rohr selbst ist mit Asbest ausgekleidet und über einer 2 Zoll hohen Tonschicht mit Holzkohle, kleineren und größeren Koksstückchen gefüllt. Die obere Kappe hat 2 Rohransätze, den einen verschließbaren zur Einführung eines Zünders aus Baumwollschnur, den anderen zur Ableitung des entwickelten Gases, welches, nachdem es eine gekühlte Röhre passiert hat, in einer pneumatischen Wanne aufgefangen wird. Mit Hilfe des Zünders und des O aus der Flasche wird in dem Rohre eine beträchtliche Hitze erzeugt, dann Zündung und O-Flasche geschlossen und überhitzter Dampf eingeleitet. Nach der Analyse hat das entwickelte Gas die Zus. des Wassergases. Läßt die Rk. nach, so wird von neuem O eingeleitet, um die Temperatur im Rohre wieder zu erhöhen. *B.*

Erwin Rupp. Über einen Chlorentwickler und Salzsäureelektrolysator für Vorlesungszwecke [3]). — 1. *Chlorentwickler.* Derselbe besteht aus einem zu $^2/_3$ mit haselnußgroßen Braunsteinstücken gefüllten Glaskolben, der an einem Stativ befestigt ist. Der Kolben ist mit einem eingeschliffenen Verschlußstück versehen, in welches ein Tropftrichter sowie Gasableitungsrohre eingeschmolzen sind. Die Gasableitungsröhre stößt scharfkantig an eine vom Vf. konstruierte Doppelwaschflasche, an demselben Stativ befestigt, in welcher das Gas durch W. und konz. H_2SO_4 gewaschen wird. Der Ausgang der Waschflasche ist mit einem Dreiweghahn zur geeigneten Verteilung des Gases versehen. Der App. wird

---

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. **15**, 74—85; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 844. — [2]) Amer. Chem. J. **27**, 139—142. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 359—361.

von Hugershoff, Leipzig, ausgeführt. — 2. *Salzsäureelektrolysator.* Der App. ist nach dem Lothar Meyerschen Prinzip konstruiert, und zwar in Form und Größe möglichst konform den für W.- und NH_3-Zersetzung üblichen App. Die Kohlenelektroden sind in eine zwischen den Schenkeln der V-Röhre eingesetzte H-Röhre eingesetzt. Die oberen Enden beider Röhren sind paarweise in einem Hahn vereinigt. Für die Elektrolyse wird die abnehmbare H-Röhre mit etwa 20 ccm rauchende HCl und 20 ccm W. beschickt, so daß die Elektroden einige mm hoch von der Säure bedeckt sind, dann die Röhre wieder eingefügt. Die U-Röhre wird dann von der Niveaubirne aus mit gesättigter $NaCl$-Lsg. gefüllt. Es wird durch einen Akkumulatorenstrom von 6 bis 8 Volt elektrolysiert. Nach einiger Zeit wird durch Schließen der Gasablaßhähne geprüft, ob die Fl. in beiden Schenkeln des V-Rohres gleich hoch steht. Dies ist nach wenigen Minuten erreicht. Der App. wird von Kramer in Freiburg i. B. geliefert. *B.*

A. Schweitzer. Ein neuer Vorlesungsversuch zur Demonstration des osmotischen Druckes[1]). — Der von C. Brown angegebene Versuch wurde vom Vf. abgeändert, um eine schneller sichtbare Wirkung zu erzielen. Der hierzu benutzte App. besteht aus einem 7 cm weiten und 10 cm hohen cylindrischen Gefäß, das nach oben in eine starkwandige 3 cm weite und 30 bis 40 cm lange Glasröhre fortgesetzt wird, welche oben in einem zweiten kleineren Gefäß endigt, das durch ein Hahnrohr oben abgeschlossen ist. Das untere Ende des unteren Gefäßes endigt in einem rechtwinklig umgebogenem Glasrohr, das mit einer Niveauflasche in Verb. steht. Zum Versuch wird das untere Gefäß und die Niveauflasche mit einer konz. Lsg. von $Ca(NO_3)_2$ in mit Phenol gesättigtem W. gefüllt. Hierüber schichtet man 5 ccm mit W. gesättigtes Phenol und hierüber mit Phenol gesättigtes W., bis das obere Gefäß fast gefüllt ist. Über das W. wird eine Schicht dunkelgefärbtes Öl gebracht. Man stellt den App. so ein, daß das Phenol in die Kapillare hineinragt und das Öl in das Hahnrohr. Diese Stellungen werden markiert. Dann wird die Phenolschicht in die Mitte des unteren Gefäßes eingestellt. Hebt man die Fl. nachher wieder so weit, daß die Ölschicht ihre alte Stellung erreicht, so hat sich die Phenolschicht um ein bedeutendes Stück verschoben. Der Unterschied in den Stellungen zeigt die Volumverminderung des W. und die Wirkung des osmotischen Druckes. *B.*

M. Dennstedt. Ein einfaches Vorlesungsthermoskop[2]). — Dasselbe besteht aus einem Pulverglas von 300 bis 400 ccm Inhalt, das durch einen doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt ein kurzes Röhrchen mit Schlauch und Quetschhahn, durch die andere bis auf den Boden des Glases ein etwa 1 bis 2 m langes und 1,5 mm weites Glasrohr. In das Pulverglas werden 15 bis 20 ccm gefärbtes W. oder A. eingefüllt. Durch Hineinblasen in den Schlauch und Schließen kann die Fl. auf jede Stelle des langen Rohres eingestellt werden. Man wählt diese Stelle hoch, um fallende

---

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 14, 222—224; Ref. Chem. Centr. 73, I, 242—243. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 14, 344—346; Ref. Chem. Centr. 73, I, 94—95.

Temperaturen, niedrig, um steigende zu zeigen. Um das Instrument empfindlicher zu machen, kann man das lange Rohr dicht über der Flasche horizontal umbiegen. Erhitzen oder Abkühlen der im Pulverglas eingeschlossenen Luft bewirkt Bewegung des Fl.-Fadens in der Röhre. Zu genauen Messungen läßt sich das Instrument nicht einrichten. *B.*

A. A. Noyes und G. V. Sammet. Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen [1]). — Um die Wirkung der Rk.-Überträger zu zeigen, bei denen ein nachweisbares Zwischenprod. entsteht, wird die Darst. der Nitrosylschwefelsäure bei der Einw. von NO auf ein Gemenge von SO_2 und O beschrieben, ferner die Ätherbildung durch H_2SO_4, die Bromierung von Bzl. mit Hilfe von $FeBr_3$, die Rk. von Acetylchlorid auf Bzl. mit Hilfe von $AlCl_3$ und die Darst. von HCHO aus CH_3OH und O mittels Pt. Bei einer weiteren Gruppe von Rkk. wirkt der Katalysator durch Absorption eines oder mehrerer der reagierenden Stoffe, z. B. bei der Einw. des Pt auf die Oxydation von NH_3 durch O und bei der Oxydation von SO_2 durch O zu SO_3, sowie bei der Zers. von H_2O_2 durch Pt. Als elektrolytische Kontaktsubstanzen werden bezeichnet Pt bei der Rk. zwischen Sn und HCl, sowie Cu bei der Rk. von Zn auf Äthylenbromid. Die katalytische Wirkung des W. zeigt sich bei der Rk. zwischen H_2S und SO_2, zwischen J in äth. Lsg. und H_2S, zwischen Zn und J sowie Na und Cl. Die Einw. von H_2SO_4 auf Stärke, die koagulierende Wirkung von $BaCl_2$ und NaCl auf kolloidales As_2S_3 ist auf die katalytische Wirkung gelöster Elektrolyte zurückzuführen. Auf eine Wirkung von Enzymen ist die Verzuckerung der Stärke durch Ptyalin, die Spaltung des Salicins durch Emulsin, die Zers. von H_2O_2 durch Blut und das Versagen dieser Rk., wenn das Blut durch KCN vergiftet ist, sowie die Fällung des Caseïns durch Lab zurückzuführen. Für die Wirkung anorganischer Kolloide spricht die Zers. von H_2O_2 durch kolloidales Pt und das Ausbleiben der Rk., wenn das Pt durch KCN oder J vergiftet ist. *B.*

F. Bodroux. Einige Vorlesungsversuche [2]). — In einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Mg-Feilspänen und J bewirkt jeder Tropfen W. an der Stelle, wo er das Gemenge trifft, eine starke Rk. durch Bildung von MgJ_2, die unter so starker Wärmeentw. vor sich geht, daß ein Teil des J verdampft. Dieselbe Rk. läßt sich in einem Gemenge von Zn-Pulver und J herbeiführen. Ganz besonders stark wirkt ein Gemenge von 1 g Al-Pulver und 6 g J; unter Entw. von J-Dämpfen entzündet sich das Gemenge an dem Punkte, wo das W. auffällt und verbrennt, während Al_2O_3 zurückbleibt. Das Gemisch ist in feuchter Luft selbstentzündlich. A. und Ä. wirken wie W., nicht aber Bzl. oder CS_2. *B.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 11—27; Amer. Chem. Soc. J. **24**, 498. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 349—351.

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

Rayleigh. Über die Frage nach dem Vorkommen des Wasserstoffs in der Atmosphäre[1]). — Die spektroskopische Untersuchung der Luft auf ihren H-Gehalt hat widersprechende Resultate ergeben, aus welchen hervorgeht, daß derselbe jedenfalls erheblich geringer ist, als man nach den Angaben von Gautier angenommen hat, und vermutlich nur 1 Vol. auf 30000 Voll. Luft beträgt. Die Versuche, bei welchen 10 Liter trockene Luft über glühendes CuO und dann durch ein Rohr mit P_2O_5 geleitet wurden, ergaben eine Gewichtszunahme des letzteren, welche nicht durch Versuchsfehler bedingt sein konnte. Die Gewichtszunahme des Rohres mit P_2O_5 bei analogen Versuchen, bei welchen der Luft $^1/_{10000}$ ihres Vol. H beigemengt war, entsprach dem erwarteten Mehrbetrag. Weitere Versuche ergaben, daß der H-Gehalt der Luft durch geeignete Behandlung mit Cl im Sonnenlichte fast vollständig entfernt werden kann, und daß so vom H befreite Luft, wenn man ihr wieder H beimengt, beim Überleiten über CuO und P_2O_5 eine dem H-Zusatz entsprechende Gewichtsvermehrung ergibt. *Tl.*

Anatole Leduc. Über den atmosphärischen Wasserstoff[2]). — Der Vf. hat in 1 g getrockneter Pariser Luft durch direkte gewichtsanalytische Bestimmung 0,2323 und 0,2318 g O gefunden, andererseits berechnet sich aus der beobachteten D. der Luft und den bekannten DD. für O und N der Wert 0,2322 g. Enthielte nach Gautier[3]) 1 g Luft 0,0002 g H, so berechnet sich der Wert für O zu 0,2336 g. Aus den Versuchen Lord Rayleighs (vgl. vorstehendes Referat) geht aber hervor, daß die Menge des H nur $^1/_6$ bis $^1/_8$ des Wertes von Gautier beträgt und demnach für O sich die Zahl 0,2323 ergibt, was mit Messungen des Vfs. übereinstimmt. *Tl.*

Armand Gautier. Über die Menge des freien Wasserstoffs der Luft und die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs[4]) — Vf. hat früher[5]) gezeigt, daß freier H ein ständiger Bestandteil der atmosphärischen Luft ist, daß seine Menge 0,00019 ihres Vol. beträgt, und daß außerdem an der Erdoberfläche Methan bis zu $^2/_3$ des H-Vol. vorkommt. Diese Befunde sind von Lord Rayleigh und von Leduc (vgl. die vorstehenden Referate) angezweifelt worden. Leduc hat in seiner Berechnung den Fehler gemacht, daß er für die D. des durch Überleiten von Luft über glühendes Cu gewonnenen N und für die D. dieses N nach Entfernung der 0,00019 Vol. H beide Male den gleichen Wert 0,97203 annimmt. In dem zweiten Falle beträgt dieser aber 0,9723, da

---

[1]) Phil. Mag. [6] 3, 416—422; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1042. — [2]) Compt. rend. 135, 860—861. — [3]) Daselbst 131, 13, 86, 535; vgl. JB. f. 1900, S. 184, 185. — [4]) Compt. rend. 135, 1025—1032. — [5]) Daselbst 127, 693; 128, 487; 131, 353 u. Ann. chim. phys. [7] 22, 5, 96; vgl. JB. f. 1898, S. 339; f. 1900, S. 184, 185, 187; f. 1901, S. 189.

die 19 ccm H und die 13 ccm CH_4 in 100 Liter Luft, welche beim Überleiten über glühendes Cu nur zu $^1/_6$ verbrennen, 6,6 ccm Wasserdampf und 3,76 ccm CO_2 bilden. Bei Einführung dieses richtigen Wertes in die Rechnung erhält man, wie Leduc, für den O-Gehalt in 1 g Pariser Luft die Zahl 0,2322 g. Rayleigh nimmt auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen den H-Gehalt der Luft nur zu $^1/_{30000}$ an; das Luftspektrum zeigt die *H*-Linie C nur schwach, läßt sie aber deutlich hervortreten, wenn man der Luft direkt oder nach dem Überleiten über glühendes CuO 0,0002 Vol. H zusetzt. Dem gegenüber bemerkt der Vf., daß die Luft ihren H selbst an eine 50 cm lange Schicht von glühendem CuO nur äußerst schwer abgibt, und daß sie nach Zusatz von 0,0002 Vol. H in Wirklichkeit 0,0003 bis 0,0004 Vol. H enthalten kann, und daß ferner die Helligkeit der Spektrallinien von einer gewissen Grenze an sehr schnell, jedenfalls nicht proportional den vorhandenen Gasmengen zunimmt. Einem weiteren, mit nur 10 Liter Luft ausgeführten Versuch Rayleighs spricht der Vf. wegen der geringen Versuchsmenge Beweiskraft ab. — Wegen der Änderung der Zus. der Luft schlägt der Vf. vor, die DD. der Gase auf H als Einheit, nicht auf Luft zu beziehen. *Tl.*

Anatole Leduc. Über das Verhältnis des Wasserstoffs in der Atmosphäre [1]). — Auf die Ausführungen Gautiers (vgl. vorstehendes Referat) erwidert der Vf., daß er bei seiner Berechnung für die D. des atmosphärischen N nur einen Wert berücksichtigt habe, nämlich die D. eines N, welcher nach dem Überleiten über glühendes Cu noch eine 10 ccm lange Schicht von vorher oxydiertem CuO passiert hatte, wodurch H und CH_4 sicher entfernt waren. Ferner sei, entgegen der Ansicht Gautiers, das von Dumas und Boussingault gelegentlich ihrer berühmten Luftanalyse verwendete Cu nicht frei von H gewesen, denn das Überleiten einiger Liter Luft über glühendes Cu habe nur den Zweck gehabt, alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen, und H bilde mit dem Cu eine unterhalb Rotglut sehr beständige Verb. *Tl.*

William Crookes. Die Schichtungen des Wasserstoffs [2]). — Hierüber ist schon berichtet worden [3]). *Tl.*

M. Vèzes und J. Labatus. Apparat zur Darstellung von reinem Wasserstoff [4]). — Der von den Vff. konstruierte App. vermeidet die Unannehmlichkeiten der Darst. des H aus Zn und H_2SO_4, indem er denselben elektrolytisch entwickelt. Der App. besteht aus einem Glasgefäß mit dem Elektrolyten, 30 %iger Lsg. von NaOH; in diese taucht eine mit einem Dreiweghahn versehene Glasglocke. Von den Elektroden aus Ni-Blech befindet sich die Kathode innerhalb, die Anode außerhalb der Glasglocke; sie sind mit einer Elektrizitätsquelle von 110 Volt verbunden. Im Stromkreise befinden sich ein Amperemeter und ein Rheostat. Um die Verdunstung zu verhindern, bedeckt eine Ölschicht die Natronlauge außerhalb der Glocke. Man entfernt zunächst die Luft aus der Glocke durch Hochsaugen der Lauge bis in den Hahn, schließt diesen und entwickelt durch den Strom mit 10 Amp. Stärke so

[1]) Compt. rend. 135, 1332—1333. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 399—413 u. Chem. News 85, 85—87, 97—100. — [3]) JB. f. 1901, S. 190. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 464—468.

viel H, bis die zurückgedrückte Lauge die Kathode nicht mehr berührt, wobei dann Stromunterbrechung stattfindet. Durch Öffnen des Hahnes kann man nun jederzeit H von gleichmäßigem Druck entnehmen. Durch Veränderung der Stromstärke kann die H-Entw. reguliert und für den eventuellen Gebrauch angepaßt werden; ein Strom von 3 Amp. liefert in der Minute etwa 20 ccm H. — Sobald in diesem App. sich Fl. und Kathode nur noch in einem Punkte berühren, tritt dort starke Erhitzung unter Lichterscheinung ein, was bei Undichtigkeit des App. oder zufälliger Umschaltung der Pole zu Explosionen führen kann. Deshalb trägt die Kathode noch einen Ni-Stab, der etwas tiefer reicht als das Blech, und mit seinem unteren Ende am Boden einer Art von Porzellanschälchen befestigt ist. Dadurch erzielt man, daß die Stromunterbrechung nicht mehr zwischen Metall und Fl., sondern zwischen zwei Fll. erfolgt, weil diese erst dann eintritt, wenn das Niveau der Lauge unter den oberen Stand des Porzellangefäßes sinkt. So erfolgt auch die Unterbrechung des Stromes sehr langsam, weil der Rand des Gefäßes sehr lange mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt. *Tl.*

A. Winkelmann. Über die Diffusion von Wasserstoff durch Platin [1]). — Im Anschluß an frühere Versuche über die Diffusion von H durch Pd [2]) hat der Vf. die Geschwindigkeit der Diffusion durch Pt bei verschiedenen Drucken und Temperaturen untersucht. In ein unten offenes, in Hg tauchendes Glasrohr von 80 ccm Länge, welches oben seitlich durch einen Hahn abgeschlossen werden konnte, war auf der anderen Seite oben eine Pt-Röhre von 18 cm Länge, 1 mm Durchmesser und 0,1 mm Wandstärke kurz eingeschmolzen, deren herausragendes Ende geschlossen war. Die Erwärmung der Pt-Röhre erfolgte durch einen Strom von 18 Amp. bei 5,7 Volt Spannungsabfall an den Enden der Röhre. Der H-Entw.-App., welcher chemisch reines Zn und sehr verd. chemisch reine H_2SO_4 nebst 1 Tropfen $PtCl_4$-Lsg enthielt, war mit den Reinigungs- und Trockenapp., sowie mit der Pumpe nur durch Glas ohne Anwendung von Gasschlauch verbunden. Das Glasrohr wurde luftleer gepumpt und die Pt-Röhre dann nach und nach zur Weißglut erhitzt, was durch Beobachtung des Spektrums beobachtet werden konnte; es wurde weiter evakuiert, nach 10 bis 30 Min. der Erwärmungsstrom abgestellt und das Rohr langsam mit H gefüllt, endlich wurde der Abschlußhahn geschlossen. Nachdem das Pt-Rohr wieder bis zur Rotglut erhitzt war, wurde jetzt die Zeit bestimmt, die verstreicht, bis das Hg im Rohre um 1 cm in verschiedenen Höhen steigt. Die Größe der Diffusion ist von der Temperatur stark abhängig, sie ist nicht proportional dem jeweiligen Drucke des Gases, sondern nimmt weit langsamer ab als dieser; die Diffusion ist höchst wahrscheinlich von einer Dissoziation der H-Moll. begleitet, und nur die Atome, nicht aber die Moll. des H treten durch das glühende Pt. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnet der Vf. für den H bei 69,92 cm Druck einen Dissoziationsgrad von 4,77, bei 11,29 cm von 13,3 Proz. *Tl.*

A. Marcacci. Über das Verhalten des Wasserstoffs und Sauerstoffs in Gegenwart von Wasser [3]). — Der Vf. hat dem internationalen Kongreß

---

[1]) Ann. Phys. [4] 8, 388—404. — [2]) Daselbst 6, 104; vgl. JB. f. 1901, S. 194. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, I, 324—326.

zu Turin die Ergebnisse von Untersuchungen vorgelegt, welche er über das Verhalten des H und N angestellt hat, wenn sie längere Zeit allein oder mit O gemischt mit W. in Berührung waren. Er kam dabei zu dem Schluß, daß sich H in Ggw. von W. mit O verbindet, und daß die bisherigen Vorstellungen von der Diffusion von Gasen dahin modifiziert werden müssen, daß diese nicht nur als physikalischer, sondern zugleich auch als chemischer Vorgang aufzufassen sei. Der Vf. beschreibt einige neue Versuche zur Klärung dieser Frage, bei welchen dafür gesorgt war, daß das später zu untersuchende W. gegen Berührung mit atmosphärischer Luft vollständig abgeschlossen war. Die Versuche bestätigten seine früheren Ergebnisse. Ein ausführlicherer Bericht soll folgen. *Tl.*

H. Brereton Baker. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff[1]). — Der Vf. versucht die Frage zu entscheiden, ob die Ggw. von Feuchtigkeit auf die Vereinigung von H und O irgendwelchen Einfluß ausübt. Da die Elektrolyse einer KOH-Lsg. wegen ihres Gehaltes an K_2CO_3 stets ein durch Kohlenwasserstoffe verunreinigtes Gemisch von H und O liefert, verwendet der Vf. zur Elektrolyse eine Lsg. von sehr reinem $Ba(OH)_2$. Da Ba_2CO_3 in einer solchen $Ba(OH)_2$-Lsg. ganz unl. ist, ist eine Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen, und außerdem war das Gasgemisch frei von Ozon und H_2O_2. Die Versuchsröhren bestanden aus Jenaer Glas oder aus böhmischem Hartglas (ein Versuch mit gewöhnlichem Glase gab ein negatives Resultat), wurden nach 24 stündigem Auskochen mit einem Gemisch von HNO_3 und Chromsäure gereinigt und getrocknet und mit dem sorgfältigst getrockneten Gasgemisch gefüllt. Aus den mannigfachen Beobachtungen zieht der Vf. folgende Hauptschlüsse: 1. Das durch Elektrolyse von reinem $Ba(OH)_2$ erhaltene Gasgemisch von H und O explodiert nicht beim Erhitzen auf Rotglut, wenn es vorher mittels dest. P_2O_5 getrocknet wird. 2. Die Gase können bis zum Smp. des Ag erhitzt werden, ohne daß eine Vereinigung eintritt. 3. Die nur teilweise getrockneten Gase vereinigen sich beim Erhitzen nur langsam und ohne Explosion. 4. Die nur teilweise getrockneten Gase vereinigen sich langsam im Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur, die ganz trockenen Gase tun es nicht. 5. Da während der vollkommenen Trocknung von Gasen nicht die geringste Kontraktion bemerkt wurde, so ist eine Dissoziation getrockneter Gase, falls solche überhaupt eintritt, durch volumetrische Messungen nicht nachzuweisen. — Um eine eventuelle Dissoziation von Gasen durch Trocknen nachweisen zu können, hatte der Vf. Röhren mit nur durch P_2O_5 oberflächlich getrocknetem H, O, N, Luft und einem Gemisch von H und O gefüllt und zur energischen Trocknung weitere 6 Monate lang mit P_2O_5 in einem dunklen Raume in Berührung gelassen. Eine Kontraktion konnte nicht beobachtet werden, obwohl die App. eine solche bis zu weniger als $^1/_{7000}$ des ursprüglichen Vol. abzulesen gestatteten. *Tl.*

H. F. Keller. Die Gase der Atmosphäre[2]). — Der Vf. schildert in seinem Vortrage an der Hand von Experimenten, wie mannigfach sich unsere Anschauungen über das Wesen der Luft seit der Zeit des Aristoteles mit dem Entstehen und Fortschreiten der chemischen

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 400—406. — [2]) J. Frankl. Inst. 153, 419—430.

Wissenschaft geändert haben. Seine Ausführungen seien kurz folgendermaßen gekennzeichnet. Die Aristotelessche Auffassung der Luft als eines der vier Elemente Luft, Feuer, Wasser, Erde, welche bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts mit nur unbedeutenden Modifikationen allgemeine Geltung hatte, wird durch Boyle umgestoßen, welcher aus ihrem Verhalten beim Verbrennen von Substanzen folgert, daß Luft kein einfacher Körper sein könne, sondern ein Gemisch aus wenigstens drei Arten von Atomen sein müsse. 1674 zeigt John Mayow, daß Luft aus zwei Bestandteilen bestehen müsse, einem aktiven, Leben und Verbrennung unterhaltenden, und einem passiven Teile; und weiter, daß Luft Gewicht hat, kompressibel ist und Druck auf die Erdoberfläche ausübt. 1727 beschreibt Stephan Hales einen Versuch, die Luft zu analysieren, und Beobachtungen über ihren Einfluß auf das Wachstum der Pflanzen; nach ihm ist die Luft „ein Chaos von elastischen und unelastischen Partikeln". Um diese Zeit begründen Becker und Stahl die Phlogistontheorie. In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts folgen dann die epochemachenden Entdeckungen von Black (CO_2), Cavendish (H, N), Scheele und Priestley (O), welche Lavoisier zu einem einheitlichen Ganzen interpretiert, so daß uns die Luft immer klarer als ein annähernd konstantes Gemisch zweier Hauptbestandteile in Erscheinung tritt. *Tl.*

H. Henriet. Über einen neuen organischen Dampf der atmosphärischen Luft [1]). — Der Vf. und Levy [2]) haben gezeigt, daß man bei der Bestimmung der Luft-CO_2 ganz verschiedene Resultate erhält, je nachdem, ob die Luft einfach durch Alkalilauge geleitet wird, oder ob sie mit derselben längere Zeit in Berührung bleibt. Um den im zweiten Falle beträchtlich größeren CO_2-Befund aufzuklären, hat der Vf. durch Glaswolle filtrierte Luft mit Wasserdampf gemischt, das W. darauf kondensiert und untersucht. Dieses W. red. in der Siedehitze eine Lsg. von $AgNO_3$ und nach dem Einengen auch $HgCl_2$, Goldsalze und alkalische $KMnO_4$-Lsg., verliert aber seine red. Eigenschaften, wenn man es mit H_2SO_4 zur Trockne dampft. Das ganze Verhalten des W. charakterisiert es als oxalsäurehaltig. In der Tat ergab die weitere Untersuchung, daß in dem W., also auch in der Luft, ein monosubstituiertes Formamid, HCO.NHR, enthalten war, dessen Natur der Vf. noch aufzuklären hofft. *Tl.*

O. Rebuffat. Bemerkungen zur Analyse der atmosphärischen Luft [3]). — Um die Verschlechterung der Luft eines Feldes durch den Abfluß einer Kloakenanlage feststellen zu können, hat der Vf. seine Versuche auf dem offenen Felde angestellt und seinen App. dementsprechend durch eine zweckmäßigere Anordnung zur Aspiration und Messung der Luftvoll., sowie zur Bestimmung von NH_3 und H_2S verändert. Anstatt nach Müntz und Aubin die CO_2 volumetrisch zu bestimmen, ermittelt der Vf. sie gewichtsanalytisch und empfiehlt zur Bestimmung der den Geruch bedingenden Kloakenbestandteile, einen damit beladenen Luft- oder CO_2-Strom durch Paraffinöl zu leiten, welches NH_3 und H_2S nicht absorbiert, die übrigen Riechstoffe organi-

[1]) Compt. rend. 135, 101—103. — [2]) Daselbst 127, 353; vgl. JB. f. 1898, S. 513. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 153—157.

scher Natur aber zurückhält. Die Menge derselben kann nach dem Ansäuern durch einige ccm H_2SO_4 mittels $^1/_{100}$ n-Permanganatlsg. bestimmt werden. *Tl.*

William Chattaway und F. M. Wharton. Notiz über einen praktischen Apparat zur chemischen und bakteriologischen Untersuchung der Atmosphäre [1]). — Das Prinzip des App. besteht darin, daß Luft unter Druck durch eine feine Düse in die Absorptionsfl. eingepreßt und das Vol. der Luft durch ein Anemometer angezeigt wird. Auf diese Weise können große Voll. in Arbeit genommen werden. Metallische Verunreinigungen, wie Pb, Zn usw., in Form von Staub, Dämpfe und Gase werden durch W. bzw. verd. Alkalien zurückgehalten. Für bakteriologische Versuche wird die Luft in gleicher Weise durch die sterilisierte Nährlsg. gepreßt. Der App. eignet sich schließlich dazu, in Räume mit schlechter Luft reine Luft einzuführen. *Tl.*

D'Arsonval. Flüssige Luft [2]). — Der Vf. bespricht ausführlich die verschiedenen Verfahren zur Verflüssigung von Luft und beschreibt ihre Eigenschaften, sowie den Einfluß, den flüssige Luft auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Körper ausübt. Als Beispiele der teilweise schon bekannten Tatsachen werden angeführt: das Hart- und Sprödewerden von Kautschuk, die Erhöhung der Zugfestigkeit eines Eisendrahtes, das Gelbwerden eines mit HgJ_2 rot gefärbten Papierstreifens, das Verschwinden der chemischen Affinität zwischen gewissen Körpern, z. B. des K und P zum O, und im Gegensatz dazu die Erhöhung der Verbrennungstemperatur brennender Körper derart, daß daraus Explosivstoffe entstehen können, und das Aufhören der photographischen Erscheinungen. Die mit flüssiger Luft erzeugten niedrigen Temperaturen bieten eine vortreffliche Handhabe zur Trennung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen und dadurch zur Gewinnung eines P. Ä., welcher bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht mehr fest wird und sich daher vorzüglich als Fl. eines Thermometers für niedrige Temperaturen eignet, sowie zur Darst. von reinem H aus Leuchtgas. Die Verdampfungswärme der flüssigen Luft hat der Vf. oberflächlich zu 65 cal. bestimmt, ihre spez. Wärme ist von Druck und Temperatur abhängig, sie beträgt bei — 100° bei einem Druck von 10 atm. 0,2585, von 20 atm. 0,284, von 38 atm. 0,375 und von 75 atm. 0,866. Der Vf. erwähnt schließlich noch die Einw. der flüssigen Luft auf den Lebensprozeß und beschreibt eine Reihe von magnetischen und elektrischen Messungen, sowie die Darst. von flüssigem blauen Ozon und das Absorptionsspektrum der flüssigen Luft. *Tl.*

Conrad Mix in Berlin. Gasverdichtungsverfahren. [D. R.-P. Nr. 124376] [3]). — Von dem Lindeschen *Luftverflüssigungsverfahren* unterscheidet sich das an der Hand einer Abbildung beschriebene Verfahren wesentlich dadurch, daß nur mit geringen Drucken (3 bis 4 atm.) gearbeitet wird. *Gthr.*

George F. Jaubert. Über eine neue Darstellungsmethode des Sauerstoffs mittels Oxylith [4]). — Der Vf. hat unter dem Namen *„Oxylith“*

---

[1]) Analyst 27, 243—245. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 26, 433—460. — [3]) Patentbl. 23, 357; vgl. auch JB. f. 1901, S. 197. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 566—568; Compt. rend. 134, 778—779.

zur industriellen Darst. von reinem O ein Prod. in den Handel gebracht, welches aus Gemischen von einerseits Natrium- oder Natriumkalium- oder Kaliumsuperoxyd mit andererseits den theoretischen Mengen von Permanganaten (Na, K, Ca) oder Hypochloriten oder Spuren eines Ni- oder Cu-Salzes besteht. Letztere Zusätze bewirken, daß das aus dem Superoxyd mit W. entstehende, in der Kälte beständige Peroxydhydrat zers. wird. Die Gemische sind zu Würfeln von etwa 100 g gepreßt und lassen sich im Kippschen App. verwenden. Der auf diese äußerst einfache Weise dargestellte O ist von großer Reinheit; eine Analyse ergab 99,90 Proz. O. *Tl.*

E. Westphal in Steglitz bei Berlin. Verfahren zur Darstellung von gepreßtem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser. [D. R.-P. Nr. 135615][1]). — Die durch die Elektrolyse von W. entstehenden Gase *O* und *H* werden gesondert aufgefangen und komprimiert. Die Elektroden müssen von den sich ansetzenden Gasbläschen beständig befreit werden. *Gthr.*

Frank Billings Felt in Chicago. Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft mittels Alkalimanganats. [D. R.-P. Nr. 134134][2]). — Man läßt abwechselnd Luft und Wasserdampf auf ein verflüssigtes bzw. geschmolzenes *Alkalimanganat* in zweckmäßiger Weise in einem und demselben Behälter einwirken. *Gthr.*

James Dewar. Die spezifischen Volumina von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs[3]). — Der Vf. hat die DD. des O und N bei der Siedetemperatur des O durch direkte Wägung ermittelt. Dazu wurde ein durch einen Glashahn verschließbarer, starkwandiger Glaskolben von etwa 300 ccm Inhalt bei dem Sdp. des O unter gewöhnlichem Druck mit O bzw. mit N gefüllt und nach Abschluß des Hahnes bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung eines gleichen Kolbens als volumausgleichendes Gegengew. gewogen. Unter peinlicher Berücksichtigung aller in Betracht kommender Korrekturen ergab sich das Gew. von 1 Liter Sauerstoffdampf bei 90,5° absolut und 760 mm Druck zu 4,428 g, woraus sich das spez. Vol. zu 225,82 berechnet. Diese Werte waren 1,0246 mal so groß oder so klein, d. h. um 2,46 Proz. größer oder kleiner als die nach dem Gay-Lussacschen Gesetze berechneten Zahlen. Weitere Bestimmungen bei 90,5° absolut, aber bei vermindertem Druck, ergaben, daß die D. des O sich auf den 2,765. Tl. verringert, wenn der Druck auf den 2,680. Tl. fällt. Ebenso verringert sich die D. des N auf den 3,088. Tl., wenn die Temperatur auf den 3,017. Tl. sinkt. Die spez. Voll. des N und des O, bei gewöhnlichem Druck und dem Sdp. des N, also bei 78° absolut, gemessen, sind 221,3 und 226,2. *Tl.*

F. Russig. Zur Selbstentzündung einer Flasche komprimierten Sauerstoffs beim Öffnen des Ventils[4]). — Bujard[5]) teilt einen solchen Fall mit, dessen Ursache nicht ganz aufgeklärt werden konnte. Drei ähnlich verlaufene Unfälle werden von Mayer[6]) beschrieben. Als

---

[1]) Patentbl. 23, 1674. — [2]) Daselbst, S. 1608. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 360—366. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 434. — [5]) Daselbst, S. 367. — [6]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 47, 427.

Ursache der Entzündung ist die Eigenschaft des zum Einfetten der Baumwolldichtungsschnur verwendeten Fettes, sich in reinem O von nur 25 atm. Druck zu entzünden, erkannt worden. Bei dem Bujardschen Falle dürfte daher die Kautschukdichtung die Ursache gewesen sein. Mayer empfiehlt, nur ungefetteten Asbest als Dichtungsmaterial zu verwenden. *Tl.*

Claussen. Explosion an einem Sauerstoffkompressor [1]). — Bezugnehmend auf die Mitteilung von Russig (vgl. vorstehendes Referat) berichtet der Vf. über eine Explosion an einem Sauerstoffkompressor, welche durch Entzündung des zum Schmieren benutzten Glycerins verursacht worden zu sein scheint. Eine Untersuchung der Zerstörung zweier Manometer an Sauerstoffbomben, welche schon vorher in der Fabrik erfolgt war, ergab, daß die Brände nur an solchen Manometern eintraten, deren innere Teile eingefettet waren. Seitdem diese vor ihrer Benutzung in Benzin gelegt werden, haben solche Entzündungen nicht mehr stattgefunden. *Tl.*

Friedrich Russig. Durch komprimierten Sauerstoff veranlaßte Explosionen [2]). — Im Anschluß an die Mitteilung Claussens (vgl. vorstehendes Referat) teilt der Vf. einen weiteren Fall der Explosion einer Sauerstoffbombe mit, die allem Anscheine nach ebenfalls durch Entzündung des Schmierfettes veranlaßt worden ist. Zur Vermeidung derartiger Unglücksfälle sollte man überhaupt organische Substanzen von der Berührung mit komprimiertem O ausschließen und insbesondere für den Kompressor anorganische Schmiermittel, vielleicht H_2SO_4, anwenden. *Tl.*

L. Michaelis. Durch komprimierten Sauerstoff verursachte Explosionen [3]). — Vf. versucht, einen Teil der in der letzten Zeit beobachteten O-Explosionen als einfache Knallgasexplosionen zu erklären. Der H kann bei elektrolytischen Verfahren durch ungenügende Trennung der Gase in den O gelangen und bildet dann eine ungeheure Gefahr für die Komprimierung. *Tl.*

Claussen. Explosionen an einem Sauerstoffkompressor [4]). — Vf. erläutert seine früheren Mitteilungen (vgl. die vorstehenden Referate) an der Hand einer Photographie des aufgeschnittenen explodierten Kompressors. Nach seiner Ansicht ist die unzureichende Kühlung eines Teiles des Ventilgehäuses an dem Kompressor, die mangelhafte Anordnung der Ventile, sowie die zu hohe Pressung des O die Ursache der Explosion gewesen. *Tl.*

J. C. A. Simon Thomas und F. H. van Leent. Verunreinigung von komprimiertem Sauerstoff mit Wasserstoff [5]). — Bei Verbrennungswärmebestimmungen von Steinkohlen haben die Vff. unter Benutzung von O, welcher aus einer Bombe einer holländischen Fabrik stammte, viel zu hohe Werte erhalten. Ihre Vermutung, daß der O mit brennbaren Gasen verunreinigt war, hat sich bestätigt. Die Analyse ergab 9 Vol.-Proz., in einer zweiten Flasche 8,7 Vol.-Proz. H. Daß eine derartige Verunreinigung, herrührend von einer unvollständigen Trennung

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 559—561. — [2]) Daselbst, S. 717. — [3]) Daselbst, S. 759—761. — [4]) Daselbst, S. 1233—1236. — [5]) Daselbst, S. 1236—1237.

der Gase nach dem elektrolytischen Verfahren, zu Explosionon Anlaß geben kann, liegt auf der Hand. *Tl.*

Berthelot. Über die Verunreinigungen des komprimierten Sauerstoffs und deren Rolle bei den mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe ausgeführten Verbrennungen [1]). — In dem zur Bestimmung von Verbrennungswärmen verwendetem O ist ein Gehalt von Wasserdampf von Vorteil und ev. durch Zusatz von W. herbeizuführen, weil ein solcher die Berücksichtigung der kalorimetrischen Werte, die durch den bei der Verbrennung selbst entstehenden Wasserdampf verursacht werden, überflüssig macht. Ein Gehalt an N erzeugt Spuren von HNO_3, kann aber jedesmal bestimmt und in Rechnung gebracht werden; ebensowenig schadet ein solcher an CO_2. Handelt es sich allerdings um Bestimmungen von C, H und N, so darf nur ein O verwendet werden, der von CO_2, Wasserdampf und N frei ist. Dagegen muß der O immer von H oder anderen brennbaren Gasen und Dämpfen frei sein, weil die Verbrennung derselben stets eine nicht unbeträchtliche Wärmemenge erzeugt. Solche Verunreinigungen gelangen bei der Darst. oder beim Komprimieren des O in diesen und werden dadurch unschädlich gemacht, daß man den O langsam durch eine rotglühende kupferne Röhre leitet, wodurch auch die geringsten Mengen brennbarer Gase oxydiert werden; dabei ist es durchaus erforderlich, daß alle Verbb. ohne die geringste Verwendung von organischen Substanzen hergestellt sind. Der elektrolytisch dargestellte O enthält meist nicht unbeträchtliche Mengen H, diese werden für jede Flasche ein- für allemal bestimmt und aus dem Resultat ein Korrektionsfaktor für die einzelnen Versuche berechnet. *Tl.*

L. Pelet und P. Jomini. Die Grenzen der Brennbarkeit [2]). — Die Vff. haben die Umstände festgestellt, welche das Aufhören der Verbrennung bei einer Anzahl entzündeter, brennbarer einfacher und zusammengesetzter Körper bewirken. Zu diesem Zwecke wurden dieselben in einer Glocke von bekannter Größe entzündet und nach dem Erlöschen der Flamme die Menge des verschwundenen und noch vorhandenen O bestimmt. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Glockeninhalt 12 Liter	Proz. O		Glockeninhalt 7 Liter	Proz. O	
	verschwunden	noch vorhanden		verschwunden	noch vorhanden
S	8,24	12,56	Petroleum . . .	6,22	14,58
C	17,43	3,37	Kerzen	6,68	14,12
H (Flamme, 5 cm)	19,00	1,80	Terpentinöl . .	8,82	11,98
Mg	19,07	1,73	Campher . . .	9,42	11,38
P (gelb)	20,15	0,65	Naphtalin . . .	10,10	10,70

Die folgende Tabelle zeigt die Mengen des verschwundenen O bei verschiedenen Voll.:

[1]) Compt. rend. 135, 821—824. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1207—1212.

Glockeninhalte in Litern	0,7	2	7	12	60	1250
Kerzen	8,77	7,12	6,68	5,24	4,50	4,19
Petroleum	—	7,12	6,22	5,98	4,80	4,66
Schwefel	11,10	8,30	8,42	8,24	7,88	4,26
Benzin	13,29	12,70	12,28	8,45	7,06	5,50
Alkohol	13,33	12,19	10,98	9,50	7,71	7,13
Acetylen	15,35	14,89	13,86	12,98	11,64	—

Nach diesen Ergebnissen ist das Erlöschen der Flammen, d. h. die Grenzen der Brennbarkeit abhängig a) von der Natur des Körpers, b) von der Temperatur der Flamme, c) von der Menge des in der Zeiteinheit in die Flamme eingeführten brennbaren Gases (das ist Verflüchtigung und Flammengröße), d) von der Temperatur der umgebenden Luft. Die drei Faktoren a) bis c) sind sehr voneinander abhängig; denn die Menge der in der Zeiteinheit in die Flamme eingeführten gasförmigen Substanz steht in unmittelbarer Beziehung zur Temperatur der Flamme und zur Natur des Körpers. *Tl.*

K. C. Browning. Bemerkungen über den vierwertigen Sauerstoff[1]. — Baeyer und Villiger[2] haben gezeigt, daß der aus einer mit HCl angesäuerten Lsg. von Ferrocyankalium durch Ä. ausfallende Niederschlag eine Verb. von *Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ä.* darstellt. Diese Tatsache hat der Vf. schon früher[3] veröffentlicht und nachgewiesen, daß der Ä. so fest in dieser Verb. gebunden ist, daß zu seiner Abspaltung ein Erhitzen auf 90° im Vakuum erforderlich ist. Wird trockene Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ä. befeuchtet, so entsteht so viel Wärme, daß der Ä. dabei ins Sieden gerät. Der Vf. hat damals nicht darauf hingewiesen, daß es sich hierbei um vierwertigen O handelt, weil er nach den Arbeiten von Brühl, sowie von Collie und Tickle[4] die Vierwertigkeit des O in derartigen Verbb. als genügend festgestellt hielt. *Tl.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs[5]. III. Mitteilung[6]. — I. *Über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs.* Obwohl es den Vff. nicht gelungen ist, aus $O=(CH_3)_2$ und CH_3-J einen Körper vom Typus $J-O\equiv(CH_3)_3$ darzustellen und damit die Vierwertigkeit des O zu beweisen, so halten sie dennoch in der kürzlich von Grignard beschriebenen sehr beständigen Ätherverb. des Magnesiummethyljodids: $(C_2H_5)_2=O=(CH_3Mg)J$ ein Derivat des vierwertigen O für vorliegend. Diese Substanz entspricht ganz den additionellen Verbb. des Ä. mit negativen Metallchloriden, z. B. $(C_2H_5)_2=O=(SnCl_3)Cl$ und den Verbb. tertiärer Basen mit Metallchloriden. — Die amphotere Natur des O macht sich auch in der Gombergschen Verb. des Ä. mit Triphenylmethyl, $(C_2H_5)_2=O=[C(C_6H_5)_3]_2$, geltend, in welcher der O mehr einen negativen Charakter zu tragen scheint. —

[1] Ber. 35, 93. — [2] Ber. 34, 2679; vgl. JB. f. 1901, S. 551. — [3] Chem. Soc. J. 77, 1233; vgl. JB. f. 1900, S. 304. — [4] Chem. Soc. J. 75, 710; vgl. JB. f. 1899, S. 2285. — [5] Ber. 35, 1201—1212. — [6] Vgl. Ber. 34, 2679 u. 3612; JB. f. 1901, S. 551, 554.

II. *Salzartige Verbb. des Ferrocyanwasserstoffs mit den einfachsten organischen Sauerstoffverbb. Verhalten der Ferrocyanwasserstoffsäure zu Äthyl- und Methylalkohol.* Nach Buff[1]) entsteht beim Einleiten von gasförmigem HCl in eine alkoh. Lsg. von $H_4Fe(CN)_6$ die schön kristallisierte Verb. $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$, welche er für eine additionelle Verb. von Ferrocyanäthyl, Chloräthyl und W. hielt, während Freund[2]) sie als das salzsaure Salz eines Imidoäthers, $H_4FeC_6(:NH)_6(.O.C_2H_5)_6 + 2HCl$, betrachtete. Nach Ansicht der Vff. liegt hier indessen die Doppelverb. $Fe(CN)_6H_4(C_2H_5.OH)_4 + 2C_2H_5.OH, HCl$ vor, welche dem analogen Ammoniumsalz Bunsens, $Fe(CN)_6H_4(NH_3)_4 + 2NH_3.HCl$, entsprechen würde. — Eine Lsg. von $H_4Fe(CN)_6$ in A. allein, über $CaCl_2$ verdunstet, hinterläßt ein Öl, welches zu großen durchsichtigen Tafeln der Zus. $H_4Fe(CN)_6 + 3C_2H_6O$ erstarrt; die Kristalle sind unbeständig und zerfallen an der Luft zu einem weißen Pulver. — Die entsprechende *Verb. des Methylalkohols* erhält man analog in schönen glänzenden, leicht verwitternden Nadeln. v. Than[3]) hat durch Behandlung einer alkoh. Lsg. von Platincyanwasserstoff mit HCl morgenrote Kristalle erhalten, welche die Vff. für $Pt(CN)_4H_2 + 2C_2H_5.OH$ ansprechen. — *Verhalten der Ferrocyanwasserstoffsäure gegen Äthyläther.* Trockene $H_4Fe(CN)_6$ nimmt etwa 2,7 Mol. Ä. auf, und nicht 2 Mol., wie Etard und Bémont[4]) es zuerst beobachtet haben. Fällt man diesen Körper aus wäss. Lsg. durch Ä., so enthält er noch W., die Prioritätsreklamation Brownings (vgl. vorsteh. Ref.) ist daher hinfällig. — Buffs $Fe(CN)_6(C_2H_5)_4 + 6H_2O$ ist wahrscheinlich eine Verb. der Säure mit A. und Ä.; denn die Vff. erhielten durch Fällung der methylalkoh. Lsg. der $H_4Fe(CN)_6$ mit Ä. die Verb. $H_4Fe(CN_6) + C_4H_{10}O + CH_4O$, rhombische Blätter, leicht zersetzlich. — Eine *Verb. der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aceton* erhält man durch Zusatz von Aceton zur methylalkoh. Lsg. der Säure und Verreiben des ausgeschiedenen Öles mit neuen Mengen Aceton in Blättchen der Zus. $H_4Fe(CN)_6 + C_3H_6O$. — *Reindarst. komplexer Säuren.* Man stellt zunächst die *Cineol*-Verb. durch Schütteln der mit genügend HCl angesäuerten Lsg. eines Salzes dar, wäscht NaCl und KCl mit 20%igem HCl aus, trocknet im Vakuum über Natronkalk, bis kein Cl mehr nachzuweisen ist, übergießt mit W. und entfernt das abgeschiedene Cineol durch Ausäthern oder durch Dest. bei 30 bis 40° im Vakuum. Die wäss. Lsg. der Säure wird dann im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Kristallisation eingetrocknet; so wurden Kobalticyanwasserstoff, Nitroprussidwasserstoff und Platincyanwasserstoff dargestellt. — III. *Verbb. von Phenolen mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen.* Starke und schwache N-haltige Basen verbinden sich mit Phenolen zu gut charakterisierten Verbb., von denen schon eine größere Reihe bekannt ist. Die Vff. haben folgende neue dargestellt: *Verb. von Pyridin mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + C_5H_5N$, lange Blätter, aus Pyridin erhalten, Smp. 81 bis 83°, ll. in heißem W., kristallisiert daraus in Nadeln, ll. in Ä. und in A., durch Chlf. und Bzl. zers. — *Verb. von Chinolin mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + 2C_9H_7N$, flache Prismen, Smp. 98 bis 99°, aus A. umkristallisierbar,

---

[1]) Ann. Chem. **91**, 253 (1854). — [2]) Ber. **21**, 931; vgl. JB. f. 1888, S. 716. — [3]) Ann. Chem. **107**, 315 (1858). — [4]) Compt. rend. **99**, 972 (1884).

durch Chlf. und Bzl. zers. — *Verb. von Chinolin mit Pyrogallol*, $C_6H_6O_3 + 3\,C_9H_7N$, flache Prismen, Smp. 56 bis 57°, ll. in A., Ä. und Chlf., durch Bzl. zers. — Ähnliche Verbb. bilden O-haltige Substanzen, von denen bisher nur die von Aceton mit Hydrochinon (im Verhältnis 1:1) bekannt ist. Folgende sind von den Vff. neu dargestellt: *Verb. von Cineol mit Resorcin*, $C_6H_6O_2 + 2\,C_{10}H_{18}O$, lange, glänzende, rhombische Blätter, Smp. 80 bis 85°, ll. in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer l. in W., verwittert im Vakuum über H_2SO_4. — *Verb. von Cineol mit Pyrogallol*, $C_6H_6O_3 + C_{10}H_{18}O$, flächenreiche Prismen, Smp. unscharf, ll. in A. und Ä., von Chlf. und Bzl. zers. — *Verb. von Oxalester mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_4$, große Blätter, Smp. unscharf, verwittert im Vakuum über H_2SO_4. — *Verb. von Zimtaldehyd mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + 2\,C_9H_8O$, schwach gelbliche, spießige Kristalle, Smp. 53 bis 55°, Löslichkeit analog den früheren. — *Verb. von Dimethylpyron mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + C_7H_8O_2$, Prismen, halten Kristallw. und verwittern über H_2SO_4, Smp. der wasserfreien Substanz 107 bis 109°, ll. in W. und A., schwerer in Ä., durch Chlf. und Bzl. zers. — Unbeständige *Verb. von Amylenhydrat mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + C_5H_{12}O$, nadelige Kristallmasse, sintert bei 90 bis 100°, bei höherer Temperatur destilliert Amylenhydrat ab. — Ganz ähnlich ist die *Verb. von Trimethylcarbinol mit Hydrochinon*, $C_6H_6O_2 + C_4H_{10}O$. — IV. *Verbb. von Oxalsäure mit sauerstoffhaltigen Substanzen.* Oxalsäure liefert leicht gut kristallisierende Oxoniumsalze. *Oxalsaurer Zimtaldehyd*, $C_2H_2O_4 + 2\,C_9H_8O$, durch Auflösen wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Zimtaldehyd bei etwa 50°, rundliche, tetraëdrische Kristalle, Smp. 60 bis 62°, durch W., Chlf. und Bzl. zers. — *Oxalsaures Cineol*, $C_2H_2O_4 + 2\,C_{10}H_{18}O$, opalisierende Masse von salmiakähnlichen Kristallen, zers. sich bei 50° und durch Lösungsmittel. — Auch die von Klages[1]) und Raikow[2]) beschriebenen Phosphor- und Arsensäureverbb. dürften zur Klasse der Oxoniumsalze gehören. *Tl.*

O. Sackur. Über die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs[3]). — Nachdem durch Baeyer und Villiger[4]) (vgl. auch die vorsteh. Ref.) die Vierwertigkeit des O in gewissen organischen Verbb. erwiesen ist, hat der Vf. durch das Studium der Lsgg. dieser Verbb. zu entscheiden versucht, ob dieselben als Mol.-Verbb. oder als richtige Salze, d. h. Elektrolyte, aufzufassen sind, was schon Walker[5]) und Walden[6]) allerdings nur am Dimethylpyron ebenfalls versucht haben. — *Cineolchlorhydrat* erwies sich als praktisch vollkommen in freie Säure und Base hydrolytisch dissoziiert. Weitere Versuche damit versprachen zur Bestimmung von Cl-Ionen durch Messung von Konzentrationsketten und Löslichkeitsbeeinflussungen keinen Erfolg, da wegen der geringen Löslichkeit der Substanz nur sehr verd. Lsgg. angewendet werden konnten. — Die Löslichkeit des Cineols in Säuren hat der Vf. nach Herz[7]) untersucht und gefunden, daß sie mit der Konz. der Säure wächst; in verd. Lsgg. von HCl und HNO_3 ist sie gleich groß,

---

[1]) Ber. 31, 1298; 32, 1549; vgl. JB. f. 1898, S. 1948; f. 1899, S. 1920. — [2]) Chemikerzeit. 24, 367; 25, 1134; vgl. JB. f. 1900, S. 1223; f. 1901, S. 1277. — [3]) Ber. 35, 1242—1252. — [4]) Ber. 34, 2679; JB. f. 1901, S. 551 ff. — [5]) Ber. 34, 4115; JB. f. 1901, S. 554. — [6]) Ber. 34, 4181; JB. f. 1901, S. 555. — [7]) Ber. 31, 2669; JB. f. 1898, S. 834.

dagegen ist sie in konz. Lsgg. von HNO_3 ungleich größer als von HCl, was wahrscheinlich auf eine teilweise Oxydation zurückzuführen ist. In essigsauren Lsgg. nimmt die Löslichkeit weniger zu, als in den entsprechend mineralsauren, wonach sich vermuten läßt, daß die Bildung des Salzes eine Rk. der Ionen und nicht der ungespaltenen Moll. ist. Die größere Löslichkeit einer schwer l. Verb. in Säuren kann allgemein als ein Kriterium für ihre basische Natur betrachtet werden. Ebenso allgemein wie die Zunahme der Löslichkeit in Säuren ist für alle Basen die Abnahme derselben in Alkalien. Löslichkeitsbestimmungen des Cineols in Alkalien und in Neutralsalzlsgg. sprechen ebenfalls für seine basische Natur; die Löslichkeitsverminderung desselben durch Zusatz von z. B. NaCl ist lange nicht so stark als wie durch Alkalien. — Da die Untersuchung der Leitfähigkeit der Sauerstoffsalze in wäss. Lsg. wegen ihres hydrolytischen Zerfalls nicht angängig ist, hat der Vf. zur Entscheidung der Frage nach der Elektrolytnatur der Sauerstoffsalze die Messungen in Lsgg. vorgenommen, in denen die Sauerstoffbase selbst als Lösungsmittel diente. Rablukoff[1]) hat gefunden, daß die mol. Leitfähigkeit von trockenem HCl in Ä. und Amylalkohol mit der Verdünnung abnimmt, während sie bei anderen Alkoholen wie in wäss. Lsgg. zunimmt. Da Ä. und Amylalkohol die einzigen Verbb. sind, welche mit Säuren feste Additionsprodd. bilden, so scheint die basische Natur des Lösungsmittels die Ursache für die Abnahme der mol. Leitfähigkeit des HCl zu sein. Diese Annahme wurde durch Messungen an Lsgg. des HCl in schwachen Stickstoffbasen (Anilin und o-Toluidin) bestätigt. In Lsgg. von HCl in Cineol und Zimtaldehyd ergab sich eine Abnahme der mol. Leitfähigkeit mit der Verdünnung, in Lsgg. des HCl in Benzaldehyd, Nitrobzl. und Aceton dagegen eine Zunahme derselben, weshalb der Vf. die drei letzteren nicht als Basen ansieht. Die erwähnten Fälle der Leitfähigkeitsabnahme des HCl nötigen zur Annahme des Salzes BHCl (B = Base), bzw. seiner Ionen $BH^{\cdot}$ und Cl', d. h., *diese Verb. und mithin die betreffenden Sauerstoffsalze sind Elektrolyte.* Die Tatsache, daß fast alle Sauerstoffsalze Baeyers und Villigers, sowie die Salze des Äthyläthers, sich aus 2 Moll. Base und 1 Mol. Säure zusammensetzen, läßt annehmen, daß sich die beiden Ionen der Säure in diesen Körpern nicht, wie es die Oxoniumtheorie analog dem N fordert, an dasselbe O-Atom anlagern, sondern daß sich die beiden O-Atome zweier Moll. mit ihren dritten freien Valenzen gegenseitig binden, während die vierten durch die Ionen der Säure abgesättigt werden. Andere O-Verbb., z. B. die Pyronderivate, die sich in einfachen mol. Verhältnissen mit Säuren verbinden, besitzen 2 At. O im Mol. Dem hypothetischen Dimethylpyronhydroxyd, der freien Base, könnte man demnach nebenstehende Formel zuschreiben. Dieselbe stimmt mit der Beobachtung Waldens[2]) überein, wonach Dimethylpyron sowohl als Säure wie als Base wirken, d. h. H- und OH-Ionen abspalten kann. Dieser Auffassung scheinen nur das Methyläther-

C=O.H, H.C, C.H, $H_3C.C$, $C.CH_3$, O, OH

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 429; JB. f. 1889, S. 287. — [2]) Ber. 34, 4199; JB. f. 1901, S. 555.

hydrochlorid, dessen Formel jedoch noch nicht genau bestimmt ist, und die Salze des Zimtaldehyds zu widersprechen. Die stark basische Natur des letzteren scheint aber durch die Nachbarschaft eines O-Atoms und einer Doppelbindung bedingt zu sein und die Formel des Zimtaldehydhydrochlorids wäre dann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.CH.C.H \\ \quad\;\; | \quad\;\; \lfloor__ \; \| \\ \quad\;\; H \qquad\;\; O.Cl \end{array}$$

Nach dem bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial scheint also das einzelne O-Atom im Gegensatz zum N im allgemeinen nicht die Fähigkeit zu haben, durch Absättigung eines zweiten Valenzpaares eine Säure zu binden, sondern es bedarf dazu anderer ungesättigter Bindungen, z. B. eines zweiten O-Atoms oder einer C-Doppelbindung. Die basische Natur des O ist in hohem Maße abhängig von der Natur der übrigen im Mol. befindlichen Gruppen; sie scheint am schwächsten zu sein, wenn die beiden ersten Valenzen an dasselbe C-Atom gebunden sind (Aceton, Benzaldehyd), am stärksten bei dem sogenannten Brückensauerstoff (Dimethylpyron, Cineol). *Tl.*

P. Walden. Über den mehrwertigen Sauerstoff[1]). — I. *Über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs.* Aus der Existenz der vierwertigen Verbb. der Elemente S, Se und Te (SCl_4, $SeCl_4$ und TeJ_4) hat zuerst Naquet[2]) 1864 auf die Vierwertigkeit des O geschlossen. 1866 hat dann Buff[3]) das Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd auf Grund des vierwertigen O formuliert. 1869 spricht Williamson[4]) beim Kohlenoxyd und Jörgensen[5]) beim W. die Möglichkeit eines vierwertigen O aus. 1873 konstituiert Thomsen[6]) die Überjodsäure mittels vierwertigen O und 1876 erklärt Tilden[7]) damit die Kristallwasserverbb., ebenso 1879 Wurtz[8]) auch noch die Struktur von Doppelsalzen, z. B. $MgSO_4 + K_2SO_4$. Weiter nimmt 1884 wieder Jörgensen[9]) in den Roseosalzen, 1891 Bamberger[10]) in fünfgliedrigen Ringsystemen, 1893 Kurnakow[11]) in allen Hydratverbb., 1900 bis 1901 Kanonnikoff[12]), 1901 Hewitt[13]) im Fluoresceïn usw., 1901 Gomberg[14]) in Ä.-Verbb. vierwertigen O an. Ferner sind zu nennen Bülow und Sicherer[15]), Vorländer[16]), Feist[17]), Walker[18]), Cushmann[19]) (vgl. auch die vorsteh. Ref.). — II. *Über die Ein- bzw. Sechswertigkeit des Sauerstoffs.* Nach mehreren Forschern kann der O auch einwertig fungieren, vgl. Blomstrand[20]), Geuther[21]), Piccini[22]); die Annahme seiner Sechswertigkeit haben Meyer[23]), Flawitzky[24]) und Kanonnikoff[25]) gemacht. — III. *Über den amphoteren Charakter des vierwertigen Sauerstoffs*[26]). Im

---

1) Ber. **35**, 1764—1772. — 2) Compt. rend. **58**, 381, 675 (1864). — 3) Theoretische Chem. **63**, 77 (1866). — 4) Chem. Soc. J. **22**, 360 (1869). — 5) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 327. — 6) Ber. **6**, 6, 433 (1873). — 7) Introduction to chem. Philosophy (1876). — 8) Atomistische Theorie, S. 305 (1879). — 9) J. pr. Chem. [2] **29**, 419 (1884). — 10) Ber. **24**, 1761 (1891). — 11) J. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 726 (1893). — 12) Daselbst **32**, 639; **33**, 61, 95, 197, 743 (1900, 1901). — 13) Zeitschr. physik. Chem. **34**, 6 (1900); Ber. **34**, 3819 (1901). — 14) Amer. Chem. Soc. J. **23**, 501; Ber. **34**, 2730 (1901). — 15) Ber. **34**, 3916 (1901). — 16) Ann. Chem. **320**, 117 (1901). — 17) Daselbst **257**, 273 (1890). — 18) Ber. **34**, 4115 (1901). — 19) Amer. Chem. J. **26**, 509, 514 (1901). — 20) Chemie der Jetztzeit, S. 396 (1869). — 21) Lehrb. der Chemie, S. 16 (1870). — 22) Zeitschr. anorg. Chem. **12**, 176 (1896). — 23) Moderne Theorie, S. 375 (1884). — 24) J. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 125 (1891). — 25) Daselbst **33**, 78, 81, 108, 208, 212, 775 (1901). — 26) Vgl. auch Ber. **34**, 4185; JB. f. 1901, S. 555.

Anschluß an eine frühere Arbeit weist der Vf. jetzt auf einem anderen Wege nach, daß dem mehrwertigen O neben basischen auch saure Eigenschaften zukommen. Wenn das Dimethylpyron saure Eigenschaften besitzt, so müßte dieser in einem amphoteren Lösungsmittel (z. B. W.) so schlecht leitende Körper in einem basischen Ionisierungsmittel einen relativ guten Elektrolyten liefern, ebenso wie ein basisches Dimethylpyron in einem sauren, ionisierenden Medium (z. B. flüssigem SO_2) ebenfalls eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit ergab. Als Lösungsmittel diente dem Vf. zu seinen Versuchen durch fraktionierte Dest. gereinigtes Hydrazinhydrat, $H_2N.NH_2.H_2O$, Sdp.$_{761}$ 118,5°, spez. Leitfähigkeit bei 0° $= 3{,}4 \times 10^{-5}$. Die Messungen, bei 0° in einem luftdicht schließenden Gefäß mit blanken Pt-Elektroden ausgeführt, ergaben, daß Dimethylpyron so einen guten Elektrolyten darstellt:

	v	$\varLambda_1$	$\varLambda_2$
$t = 0°$	100	15,2	—
	200	20,4	—
	205	—	20,5
	420	—	23,9

worin $\varLambda$ das Äquivalentleitvermögen für die beigeschriebene Anzahl von Litern (v), in denen 1 Mol. gelöst war, bedeutet. Im Vergleich dazu gibt ein wahres binäres Salz, z. B. Tetraäthylammoniumjodid, nur ein etwa doppelt so großes Leitvermögen (für $v = 100$ ist $\varLambda = 33{,}14$). Da hierbei eine direkte Ionenbildung nicht anzunehmen ist, nimmt der Vf. für diese Erscheinung eine Rk. zwischen Dimethylpyron und Hydrazinhydrat unter Salzbildung an. — Die Annahme eines sauren Charakters des vierwertigen O wird auch dadurch nahegelegt, daß dem H_2O_2 nach Bredig und Calvert[1]) unzweifelhaft die Funktion einer Säure zukommt. Die den vierwertigen O enthaltenden Verbb. weisen demnach einen amphoteren Charakter auf. *Tl.*

Richard Meyer. Über die basischen Eigenschaften und die Valenz des Sauerstoffs[2]). — Der Vf. berichtet im Zusammenhang über den augenblicklichen Stand der Frage nach der Vierwertigkeit des O und über die basischen Eigenschaften der Verbb. mit solchem vierwertigen O an der Hand der Arbeiten von Collie und Tickle[3]), Kehrmann[4]), Werner[5]), Baeyer und Villiger[6]) (vgl. auch die vorstehenden Referate). *Tl.*

E. Baur. Allgemeiner Bericht über Sauerstoffaktivierung[7]). — Unter Sauerstoffaktivierung versteht man die Tatsache, daß neben der Oxydation, welche oxydable Stoffe an der Luft erleiden, Hydroperoxyd oder Stoffe vom Typus desselben oder Ozon entstehen, bzw. gleichzeitig anwesende, für sich durch Luft gar nicht oder nur sehr langsam oxydable Stoffe, mitoxydiert werden. Die eingehende Untersuchung ergibt, daß man die Gesamtheit der hier in Betracht kommenden Oxydationen in 5 Klassen zerlegen muß: 1. Oxydationen, bei denen H_2O_2 umittelbar auftritt; 2. solche, bei denen H_2O_2 verzehrt wird; 3. solche, bei denen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **7**, 622; Zeitschr. physik. Chem. **38**, 513; JB. f. 1901, S. 227. — [2]) Naturw. Rundsch. **17**, 480—482, 496—498, 505—508. — [3]) Chem. Soc. J. **75**, 710; JB. f. 1899, S. 2285. — [4]) Ber. **32**, 2601; JB. f. 1899, S. 2377; Ber. **34**, 4170 (1901). — [5]) Ber. **34**, 3300 (1901). — [6]) Ber. **34**, 2679, 3612 (1901). — [7]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 53—59.

H_2O_2 mittelbar auftritt; 4. solche, bei denen nur ein Peroxyd und 5. solche, bei denen Ozon entsteht. Vf. bespricht diese Klassen eingehend an der Hand eines sehr reichhaltigen Tatsachenmaterials. *Tl.*

W. Manchot. Über Peroxydbildung beim Eisen. [Unter Mitwirkung von O. Wilhelms][1]). — Die Tatsache, daß Eisenoxydul bei seiner Oxydation durch gasförmigen O 2 Äq. O verbraucht, hat den Vf. veranlaßt, zu untersuchen, 1. wieviel O das Eisenoxydul unter der Einw. verschiedener Oxydationsmittel verbraucht, und 2. ob nicht auch Ferriverbb. durch Oxydantien allgemein noch höher oxydiert werden können. — Das allgemeine Prinzip der Untersuchung war, daß die Oxydation in Ggw. eines Akzeptors vorgenommen wird, d. h. einer Substanz, auf welche der Superoxydsauerstoff übertragen wird. Über die Geeignetheit des Akzeptors muß in jedem einzelnen Falle der Versuch entscheiden; ein solcher muß z. B. mit dem Eisensuperoxyd möglichst schnell reagieren, damit Entweichen von gasförmigem O oder Übertragung desselben an andere Substanzen verhindert wird. Die Oxydationen selbst wurden bewirkt durch Chromsäure und HJ als Akzeptor, durch Übermangansäure und Weinsäure als Akzeptor, durch H_2O_2 und HCl (HBr) als Akzeptor, durch Sauerstoffgas, durch unterchlorige Säure, durch Überschwefelsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und Salpetersäure. — Die Ergebnisse der Untersuchung faßt der Vf. in folgende Sätze zusammen: 1. Ferriverbb. verbrauchen primär unter der Wirkung von gasförmigem O *zwei*, von Chromsäure, Übermangansäure, H_2O_2 *drei*, von HClO wahrscheinlich *vier* Äq. O. Für eine Anzahl anderer Oxydantien wurde die Peroxydation mit Sicherheit festgestellt. 2. Die nach 1. gebildeten „Primäroxyde“ FeO_2, Fe_2O_5 (und FeO_3) entstehen direkt aus der Ferro- unter Überspringung der Ferristufe. 3. Ferriverbb. werden von den meisten Oxydantien ebenfalls peroxydiert, aber durchweg langsamer als Ferroverbb. 4. Die oxydierende Wirkung von verd. H_2O_2 wird durch Säuren verzögert. 5. Die quantitativen Resultate sub 1 berechtigen dazu, die bei anderen Metallverbb. vorliegenden qualitativen Anzeichen dafür, daß sie durch Oxydantien ganz allgemein primär peroxydiert werden, in eben diesem Sinne aufzufassen. Solches gilt z. B. vom Pt, Ur, Ce, Vd, Mn, Cr u. a. Die Isolierung der Peroxyde FeO_2 und Fe_2O_5 ist zwar noch nicht gelungen und wahrscheinlich nicht leicht, doch kommt sie für den Zweck dieser Untersuchung erst an zweiter Stelle in Betracht, weil für ein isoliertes Superoxyd immer noch hätte ermittelt werden müssen, ob seine Stufe der primär entstandenen entspricht. *Tl.*

W. Manchot. Zur Theorie der Oxydationsprozesse[2]). — Von allen bisher zur Erklärung der Oxydationswirkung des freien O aufgestellten Theorien scheint gegenwärtig nur die von Bach[3]) und Engler[4]) unabhängig voneinander entwickelte und experimentell begründete Superoxydtheorie den Tatsachen in genügender Weise gerecht zu werden. Wenn nun danach unter der Einw. von O tatsächlich Superoxyde entstehen, so müßten solche auch unter der Einw. anderer Oxydations-

---

[1]) Ann. Chem. 325, 105—124; vgl. auch JB. f. 1901, S. 199. — [2]) Ann. Chem. 325, 93—104. — [3]) Compt. rend. 124, 951; vgl. JB. f. 1897, S. 447. — [4]) Ber. 30, 1669; vgl. JB. f. 1897, S. 447.

mittel gebildet werden, was vom Vf. zunächst für die Einw. von H_2O_2 auf Eisenoxydul[1]) und später allgemein für die Einw. von Oxydationsmitteln auf Ferroverbb. (vgl. vorstehendes Referat) als zutreffend bewiesen worden ist. Daraus ergeben sich zwei wichtige Schlußfolgerungen: 1. Da die Einw. der verschiedensten Oxydationsmittel auf eine oxydable Substanz von Erscheinungen begleitet ist, welche den bei der Luftoxydation beobachteten qualitativ sehr nahe stehen und quantitativ von ihnen nur hinsichtlich der Anzahl der verbrauchten Äqq. O verschieden sind, so sind alle speziellen Autoxydationstheorien, die auf andere Oxydationsprozesse nicht zu übertragen sind, hinfällig. Dementsprechend ist es *nicht notwendig*, die Aktivierung des freien O (Peroxydbildung) stets der Anlagerung von *ganzen Moll.* O zuzuschreiben; 2. gelangt der Vf. zu der folgenden Präzisierung der allgemeinen Theorie der Oxydationsprozesse: „*Bei allen Oxydationsprozessen entsteht ein Primäroxyd, welches im allgemeinen den Charakter eines Peroxyds besitzt.*“ Das Schicksal dieses Primäroxyds ist im Einzelfalle durch spezielle Verhältnisse bedingt. Der Fall, daß das faßbare resultierende Prod. mit dem Primäroxyd identisch ist, scheint der seltenere, jedoch bei organischen Substanzen in letzter Zeit wiederholt beobachtet zu sein. Häufiger, namentlich bei anorganischen Verbb., zers. sich das Primäroxyd, ehe man seiner habhaft werden kann, indem es O direkt als Gas oder aber an Akzeptoren abgibt (Engler). Die Bildung des Primäroxyds erfolgt nun unter Überspringung der Zwischenstufen direkt aus der reagierenden Oxydationsstufe, wie der Vf. durch Versuche festgestellt hat (vgl. die vorstehenden Referate). Der Zerfall des Primäroxyds führt zu derjenigen Oxydationsstufe, welche unter den gegebenen Bedingungen stabil ist, die Zwischenstufen werden übersprungen oder sehr rasch durchlaufen, weil sie unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig sind. Das aus dem Zerfall red. Prod. kann nun niedriger, gleich oder höher oxydiert sein als die Anfangsstufe; es kann z. B. das Metall selbst sein, wie bei der Red. von Goldchlorid durch alkalisches H_2O_2, es kann gleich hoch oxydiert, d. h. mit der Anfangsstufe identisch sein, wie bei der sogenannten „katalytischen“ Zers. von H_2O_2 durch Pt (Vf. sieht im H_2O_2 nur ein Oxydationsmittel, hält die chemische Doppelnatur des H_2O_2 für anfechtbar und nimmt bei der Einw. von Pt auf H_2O_2 nur eine Oxydation des Pt und Zerfall des Platinperoxyds an), es kann endlich höher oxydiert sein als die Anfangsstufe, z. B. bei der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalzen. Diesen Anschauungen zufolge müßten für viele Elemente Oxydationsstufen angenommen werden, die bisher nicht bekannt sind. Im Hinblick auf die Erfahrungen der letzten Zeit hält der Vf. es für eine wichtige Aufgabe der anorganischen Chemie, diese unbekannten Oxydationsstufen experimentell nachzuweisen, wodurch zugleich unsere Kenntnis vom Wesen der Valenz erheblich erweitert würde. Denn offenbar sind diese Superoxyde noch nicht die primären Prodd. der Einw. eines Oxydationsmittels auf eine Substanz, vielmehr muß ihrer Bildung eine Anlagerung der reagierenden Teilchen aneinander vorausgehen. Dabei wird man mit der Vorstellung, daß es sich bei der Bildung von chemischen Verbb. stets um eine Absättigung

[1]) Ber. 34, 2479; vgl. JB. f. 1901, S. 452.

von Valenz durch Valenz handelt, nicht mehr auskommen, sondern etwa mit Werner annehmen müssen, daß eine Anlagerung auch durch eine vom Gesamtkomplex ausgehende Attraktion bewirkt werden kann. *Tl.*

W. Manchot und O. Wilhelms. Peroxydation der Chromoverbindungen[1]). — Beim Schütteln vom Chromoacetat mit A. und Luft entsteht Aldehyd; Chromverbb. aktivieren also O und werden selbst peroxydiert. Um zu entscheiden, welche Oxydationsstufe dabei entsteht, haben die Vff. festgestellt, wieviel O das von Moissan[2]) beschriebene Chromooxalat, welches sich besser als das Acetat eignet, einerseits für sich allein, andererseits in Ggw. eines Akzeptors absorbiert. Als Akzeptor diente, wie bei früheren Versuchen[3]), konz. Kaliumarsenitlsg., welche mit dem Oxalat eine anfangs schmutzig dunkelgrüne, nach mehrstündigem Schütteln aber hellgrüne, klare Fl. liefert. Bei diesen Versuchen verbrauchte das Oxydul 2 Äq. O. Ein sich nur langsam umsetzendes System von Chromsäure, H_2SO_4 und KJ scheidet beim Zusatz von Chromooxalat fast momentan eine große Menge J ab, und ebenso wird in einem Gemisch von Permanganat und HCl durch Chromooxalat sehr schnell Cl entwickelt. Daraus geht hervor, daß Chromoverbb. sich gegen Oxydation analog den Ferroverbb. verhalten und quantitativ in Superoxyde übergeführt werden, und daß das durch freien O erzeugte Primäroxyd die Stufe CrO_3 besitzt. Ein Oxyd dieser Zus., welches mit HCl Cl entwickelt, hat schon Moissan[4]) durch Überleiten von O über Chromoxyd bei 440° erhalten. *Tl.*

Ed. Schaer. Über „aktivierende" Wirkungen von reduzierenden Substanzen und kolloidalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden und anderen basischen Stoffen auf verschiedene oxydierende Verbindungen[5]). — Einen Teil seiner Beobachtungen hat der Vf. schon früher unter dem Titel *„Über physikalisch-chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen"* [6]) und *„Über Oxydationswirkungen der Kupfersalze"* [7]) veröffentlicht. Die bei Oxydationsvorgängen beobachteten „aktivierenden" Einflüsse lassen sich in zwei Gruppen teilen, eine, bei welcher sich aus einer oxydierend wirkenden Verb. ein neuer viel stärker oxydierender Körper bildet, und eine andere, bei welcher eine chemische Umsetzung nicht oder nur sekundär nachweisbar ist, und deren Wirkungen als „Kontaktwirkungen" oder „prädisponierende" Einflüsse bezeichnet werden sollen. Nur die 2. Gruppe dieser aktivierenden Einflüsse werden hier spezieller besprochen, und zwar 1. bei verschiedenen red. wirkenden Stoffen, wie SO_2, Sulfite in 1- bis 5%iger wäss. Lsg. und H_2O_2; 2. bei kolloidalen Edelmetallen (Pt- und Au-Lsg.); 3. bei verschiedenen basischen Substanzen (Alkaloide, unl. bzw. wl. Carbonate, alkalisch reagierende Salze); 4. bei l. Haloidsalzen. Über die Punkte 3 und 4 ist eine besondere Veröffentlichung in Aussicht genommen, zu den Versuchen über die Punkte 1 und 2 hat der Vf. folgende oxydierende Verbb. verwendet: I. Metallsalze (Cuprisalze, Ferrisalze, $HgCl_2$, $AgNO_3$).

---

[1]) Ann. Chem. **325**, 125—128. — [2]) Ann. chim. phys. [5] **25**, 418; vgl. JB. f. 1882, S. 305. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **27**, 431; vgl. JB. f. 1901, S. 199. — [4]) Compt. rend. **90**, 1359 (1880). — [5]) Ann. Chem. **323**, 32—82. — [6]) Arch. Pharm. **239**, 257, 340; vgl. JB. f. 1901, S. 453, 454. — [7]) Arch. Pharm. **239**, 610; vgl. JB. f. 1901, S. 513.

II. Anorganische Säuren (Chromsäure, $HClO$, $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3, HNO_3, Übermangansäure) bzw. deren Salze. III. Organische Substanzen von Superoxydcharakter (Benzoylsuperoxyd, Chinon). Als Reagenzien für die Sichtbarmachung der Oxydationswirkungen dienten wäss. Lsgg. von KJ, ZnJ_2 und CdJ_2 mit Stärkezusatz, alkoh. Guajakharzlsg., alkoh.-wäss. Lsgg. von Guajacol, Aloin, Cyanin und Brasilin, wäss. Lsgg. von p-Phenylendiamin, Indigocarmin, Pyrogallol und Anilin. Die Ergebnisse der sehr umfangreichen Untersuchungen sind in 13 größeren Tabellen zusammengestellt und mit ihren speziellen Versuchserscheinungen hier in Kürze nicht wiederzugeben. — Weiter hat sich gezeigt, daß H_2O_2, seiner oft erörterten Doppelnatur entsprechend, sowohl auf Oxydationsmittel ähnlich wie SO_2 „aktivierend“ wirkt, andererseits aber wieder durch Reduktionsmittel uud einzelne andere Substanzen (z. B. Ferrosalze, basisches Bleiacetat, Platinmohr, gewisse Enzyme) selbst stark „aktiviert“ wird. Diesen Einfluß üben nicht allein red. Verbb., wie SO_2, sondern auch oxydierende Substanzen, wie Chromsäure und HNO_3. Alle diese Stoffe wirken so schon in relativ sehr kleinen Mengen, ebenso wie umgekehrt wieder H_2O_2 schon in geringen Quantitäten andere Oxydationsmittel zu aktivieren vermag. Diese Tatsachen veranlassen den Vf. zur Aufstellung der vielleicht möglichen Hypothese, daß H_2O_2 und gewisse oxydierende Säuren (Chromsäure, Übermangansäure, HNO_3 usw.) in einem gewissen chemisch-polaren Gegensatze stehen, und daß bei ihrem Kontakt irgend eine Erschütterung des chemischen Gleichgewichtes oder irgend eine Zustandsveränderung des Sauerstoffs eintritt, infolge deren je nach den obwaltenden Mengenverhältnissen entweder das *Ozonid* (Chromsäure usw.) oder das *Antozonid* (H_2O_2) oder beide Verbb. (?) in einen Zustand erhöhter chemischer Aktivität, d. h. erhöhten Oxydationsvermögens eintreten, *vorausgesetzt, daß sich leicht oxydierbare Substanzen in der Mischung befinden.* *Tl.*

André Job. Glucose und Cercarbonate. Über einen neuen, durch Oxydation hervorgerufenen Mechanismus[1]). — Nach Baur[2]) nimmt eine alkalische Cerocarbonatlsg., wenn man sie in Ggw. von Kaliumarsenit schüttelt, O auf unter Bildung eines Peroxyds. Cerosalze sind farblos, Cerisalze gelb und Percersalze rot gefärbt. Vf. führt nun Versuche an, bei denen er mit K_2CO_3 versetzte Ceronitratlsg. mit und ohne Zusatz von As_2O_3 schüttelt und die entstehenden Färbungen prüft. Die Oxydation des arsenigsauren Kaliums durch Cerocarbonat ist aber begrenzt, da nach dem Übergange des Cerosalzes in Cerisalz letzteres keinen O mehr aus der Luft aufnimmt. Man kann aber mit Hilfe von Cercarbonat unbegrenzte Oxydationen hervorrufen, wenn man eine konz. Lsg. von *Glucose* mit dem gleichen Gew. von K_2CO_3 versetzt und diese Fl. auf Cersalz einwirken läßt. Die Reduktion geht langsamer vor sich, aber ist eingreifender. Rote Percerlsg. wird vollständig entfärbt, indem Cerosalz entsteht, letzteres nimmt wieder O auf beim Schütteln mit Luft, bildet Peroxyd, dies gibt O wieder an die Glucose ab usw. Weder Cericarbonat, noch Glucose werden jedes für sich an der Luft oxydiert; gemischt oxydieren sich beide. *Tr.*

---

[1]) Compt. rend. 134, 1052—1054. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 251.

Siemens und Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. [D. R.-P. Nr. 134929][1]). — Die Luft wird in einem geschlossenen, den Verbrauchsapp. ausschließenden Kreis wiederholt durch den Entladungsraum eines *Ozonapp.* geführt. *Gthr.*

A. Chassy. Einfluß der Spannung auf die Bildung von Ozon[2]). — Im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[3]) hat der Vf. den Einfluß der Spannung auf die Ozonbildung bei sonst gleichen Bedingungen untersucht und festgestellt, daß bei geringen Spannungen kein Ozon entsteht. Bei größeren Spannungen findet dann Ozonbildung statt, doch verläuft sie zunächst unregelmäßig und beginnt erst bei Spannungen gesetzmäßig zu werden, welche die Anfangsspannung der Ozonbildung um 40 Proz. übertrifft. Von da ab ist die Ozon bildende Kraft proportional dem Quadrat der zwischen den Armaturen vorhandenen Potentialdifferenz. Dies drückt der Vf. durch die Formel $\frac{B}{A} = \left(\frac{b}{a}\right)^n$ aus, worin B und A die Ozon bildenden Kräfte bei den beiden Spannungen b und a bedeuten; n ist im Anfangsstadium bei geringen Spannungen > 2, wird aber für größere Spannungen $= 2$. In der folgenden Tabelle vergleicht der Vf. die bei den Spannungen V experimentell ermittelten Werte für die Ozon bildende Kraft P mit denen von P_1, welche aus der obigen Formel errechnet sind, und setzt $P = 1$ bei einer Spannung von 13200 Volts:

V	9	9,18	9,54	10,1	11,18	11,82	12,5	13,2	16,5	20,4	26,00	34,50	41
P	0	0,023	0,061	0,153	0,55	0,73	0,86	1	1,58	2,40	3,70	6,70	9,90
P_1	—	—	—	—	0,72	0,80	0,89	1	1,56	2,39	3,88	6,83	9,65

Tl.

E. Warburg. Über die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff[4]). — Hierüber ist schon berichtet worden[5]). *Tl.*

Leopold Gräfenberg. Über das Potential des Ozons[6]). — **Moissan** hat gezeigt, daß W. durch Fluor unter Ozonbildung zers. wird. Nach Ansicht des Vfs. verläuft die Rk., als Ionenrk. aufgefaßt, nach $OH' + F = F' + OH$, und Ozon ist entstanden zu denken aus 6 Hydroxylionen, die ihre Ladung (in diesem Falle an F) abgegeben haben. Auf diese Weise lassen sich auch die übrigen chemischen wie elektrolytischen Bildungsweisen erklären. Die elektrolytische Ozonbildung ist nun einmal von der Konz. der Hydroxylionen, das andere Mal von der der Sauerstoffionen abhängig, und es gilt für sie, W. als zweibasische Säure aufgefaßt, unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Beziehung $\frac{[O'']}{[OH']^2} = \frac{k'}{k''^2} = K$. Wenn nun in alkalischen Lsgg. trotz der hohen Konz. der Hydroxylionen nur wenig Ozon entsteht, so erklärt das der Vf. dadurch, daß Ozon, wenn auch langsam, mit Sauerstoffionen unter Bildung von O reagiert: $(O_3 + 3H_2O) + 3O'' = 6OH' + {}^3/_2 O_2$. Weiter folgert der Vf., daß Ozon schon bei dem

---

[1]) Patentbl. 23, 1641. — [2]) Compt. rend. 134, 1298—1300. — [3]) Daselbst 133, 789; vgl. JB. f. 1901, S. 199. — [4]) Ann. Phys. [4] 9, 781—792. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1900, S. 712—721; vgl. JB. f. 1900, S. 192. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 297—301.

Entladungspotential des Hydroxyls (bei 1,68 Volt) in normaler Säure entstehen müßte. Umgekehrt müßte Ozon bei seinen Oxydationen als OH'-Ion in Lsg. gehen, müßte demnach in der Gaskette gegen H den Wert von 1,68 annehmen, was der Vf. durch Messung mit großer Annäherung nachweisen konnte. Die betreffenden Versuche sind genauer beschrieben. *Tl.*

R. Luther. Elektromotorisches Verhalten des Ozons [1]). — Vf. hat beobachtet, daß eine Ozonelektrode, das ist eine Platinelektrode, die in eine Ozonlsg. taucht, ein höheres Oxydationspotential annimmt, wenn dieselbe vorher mit H beladen wird, ein niedrigeres, wenn sie vorher mit O gesättigt wird, und deutet dies folgendermaßen: Durch den hinzugefügten H wird der auf der Elektrode befindliche O verbraucht; da nun Ozon elektrolytisch zu O red. wird, so wird die Konz. des entstehenden Prod. verringert und das Oxydationspotential des Ozons muß daher steigen. Der Vf. hat weiter beobachtet, daß oft an der Anode Reduktions- und an der Kathode Oxydationserscheinungen auftreten; so bildet sich z. B. bei der Elektrolyse von Fehlingscher Lsg. an der Anode Kupferoxydul; bei der Elektrolyse von sauren Tartrat- und alkalischen Methylalkohollsgg., welche Gold enthalten, scheidet sich das Au an der Anode ab. Diese und ähnliche scheinbar paradoxe Erscheinungen erklärt der Vf. auf andere Weise, indem zunächst an der Anode durch Oxydation, z. B. aus Methylalkohol, Formaldehyd entsteht, welcher die Abscheidung von Au bewirkt. Andererseits wird wieder an der Kathode in Nitratlsg. KJ oxydiert. In der Diskussion bemerkt Bodländer, daß sich die erwähnten Erscheinungen vielleicht durch eine größere Oxydationsgeschwindigkeit des betreffenden Prod. erklären ließen, was auch nach dem Vf. im allgemeinen zutreffen könnte, in den speziell angeführten Fällen aber nicht anzunehmen sei. *Tl.*

Carl Arnold und Curt Mentzel. Alte und neue Reaktionen des Ozons [2]). — Jodzinkstärke- und Jodkaliumstärkelsgg., sowie Guajaktinktur bläuen sich durch Ozon, wie durch Cl, Br, NO_2, sind also zur Charakterisierung des Ozons unbrauchbar. (H_2O_2 bläut Guajaktinktur nur bei vorherigem Zusatz von Ferrosulfatlsg.) Dasselbe gilt von der in allen Lehrbüchern besonders empfohlenen Houzeauschen Rk., welche auf der Bläuung von rotem, mit KJ-Lsg. getränktem Lackmuspapier durch das aus dem KJ frei werdende KOH beruhen soll, da alle im Handel vorkommenden Papiere Stärke enthalten, welche durch ausgeschiedenes J blau gefärbt wird. Nach Angaben der Firma Schleicher und Schüll kommt amyloidfreies Papier im Handel nicht vor. Die Vff. haben jedoch die Houzeausche Rk. durch Anwendung anderer alkaliempfindlicher Indicatoren als Lackmus, z. B. von Phenolphtaleïn, Rosolsäure, Fluoresceïn, zum Nachweis von Ozon brauchbar gemacht. Man setzt zu einer 15%igen KJ-Lsg. 1%ige alkoh. Phenolphtaleïnlsg. bis zum Auftreten deutlicher Opalescenz hinzu und befeuchtet mit dieser Fl. Filtrierpapier. Die Ggw. von Ozon wird durch eine vorübergehende Rotfärbung angezeigt. Bei Anwendung von Rosolsäure ist die Rötung charakteristischer und beständiger. Bei Anwendung von Fluoresceïn arbeitet man auf schwarzem Papier, welches, mit Fluoresceïnlsg. und

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 645—649. — [2]) Ber. 35, 1324—1330.

dann mit 1%iger KJ-Lsg. behandelt, noch feucht mit Ozon eine deutliche grüne Fluorescenz erkennen läßt. Thallohydrat und Tetramethylparaphenylendiamin sind ebenfalls zum Nachweis von Ozon unbrauchbar, da sie auch mit den oben erwähnten Körpern reagieren. Bei Ag-Blech und -Münzen tritt die Dunkelfärbung erst bei hohem Ozongehalt ein. Auch die von Erlwein und Weyl empfohlenen 3 Phenylendiamine zur Unterscheidung von Ozon, HNO_2 und H_2O_2 bieten keine charakteristischen Vorzüge; dagegen lassen sich mit der Paraverb. Unterschiede erzielen, wenn als Lösungsmittel verd. Essigsäure oder besser Kaliumacetat verwendet wird. Ein mit Kaliumacetatlsg. befeuchtetes p-Phenylendiaminpapier färbt sich mit Ozon anfangs grünlich, dann braun, mit NO_2 blau, mit H_2O_2 rotviolett, mit Cl und Br blauviolett bis blau, mit NH_3 schwach rosa. — Neue Versuche haben ergeben, daß sich Benzidin und Tetramethyl-p,p'-diamidodiphenylmethan gut eignen. Benzidinpapier, hergestellt durch Tränken von Filtrierpapier mit einer gesättigten alkoh. Benzidinlsg., färbt sich nur mit Ozon direkt braun, mit NO_2 und Br blau, mit Cl vorübergehend blau, später rotbraun, und reagiert nicht mit H_2O_2, HCN, NH_3, H_2S und $(NH_4)_2S$. Dagegen kann man es in Ggw. von $CuSO_4$ als empfindliches Reagens auf HCN und H_2O_2 verwenden, besonders in Fällen, wo fast alle anderen Reagenzien versagen. Noch besser eignet sich Papier, welches mit einer alkoh. Lsg. von Tetramethyl-p,p'-diamidodiphenylmethan getränkt ist; es färbt sich mit Ozon violett, mit NO_2 strohgelb, mit Br und Cl tieflau und reagiert mit H_2O_2 gar nicht. In Ggw. von $CuSO_4$ färbt es sich mit HCN schön blau. Die Empfindlichkeit des Papieres läßt sich durch Kaliumacetat und freie Essigsäure steigern, jedoch darf von letzterer nicht zu viel zugegen sein, weil dann eine Änderung der verschiedenen Nuancen stattfindet. Das zu diesen Versuchen verwendete Ozon wurde nach verschiedenen Methoden dargestellt. Das aus BaO_2 durch konz. H_2SO_4 erhaltene weicht in seinem Verhalten gegen die beiden letzten Reagenzien derart ab, daß man an ein Antozon glauben möchte, doch treten auch damit die normalen Rkk. wieder auf, wenn man das Ozon durch mit W. oder Kalilauge getränkte Glaswolle leitet. Ähnlich verhält sich der aus Persulfaten, Percarbonaten, Natriumsuperoxyd und H_2O_2 darstellbare ozonisierte O. *Tl.*

G. W. Chlopin. Ein neues Reagens auf Ozon[1]). — Die bisher vorgeschlagenen Reagenzpapiere zum Nachweis von Ozon reagieren nicht ausschließlich auf Ozon, sondern auch noch auf H_2O_2, N_2O_3, CO_2 usw. Der Vf. schlägt zu diesem Zwecke *Ursol D* vor. *Ursol D* besteht aus großen grauen Stücken und hat fast keine Färbungskraft, löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem W. und sehr leicht mit brauner Färbung in absolutem A. Zur Herstellung des Reagenzpapieres taucht man einen Streifen Filtrierpapier in eine alkoh. Lsg. des Ursols von mittlerer Konz. und läßt ihn einige Minuten trocknen. Das angefeuchtete Papier, welches jedesmal frisch bereitet werden muß, wird durch Ozon blau gefärbt, die Färbung geht je nach der Menge des vorhandenen Ozons und der Dauer der Einw. von Violett in Dunkelblau über. H_2O_2 und CO_2 reagieren nicht darauf, N_2O_3, Cl, Br geben zunächst eine bläulichgrüne Färbung, welche bald in Gelb übergeht. Das Ursol, dessen

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 504—505.

Konstitution noch unbekannt ist, reagiert empfindlicher auf Ozon als Jodkaliumstärkepapier und kann von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bezogen werden. *Tl.*

Carl Arnold und Curt Mentzel. Verbesserte Reaktionen und Darstellungsmethoden des Ozons; Ursol *D* als Reagens auf Ozon [1]). — I. *Reaktionen des gasförmigen Ozons.* Für das früher (vgl. vorstehende Referate) vorgeschlagene Spezialreagens auf Ozon, *Tetramethyl-p,p'-diamidodiphenylmethan* (fortan kurz Tetrabase genannt), welches Theodor Schuchardt-Görlitz billig in den Handel bringt, empfehlen die Vff. als Lösungsmittel Methylalkohol statt A., wodurch die Intensität der Rkk., sowie die Reinheit der Farbentöne gesteigert werden. Reines Ozon, aus Luft oder O mit Hilfe von P, durch dunkle Entladung oder durch Elektrolyse von W. dargestellt, gibt mit der alkoh. Lsg. der Tetrabase stets rotviolette Färbungen; die Tatsache, daß diese mit Ozon anderer Herkunft zunächst nicht erhalten wurden, gibt dem Reagens erst seine zuverlässige Bedeutung. So liefert Ozon, aus BaO_2 mit konz. H_2SO_4 dargestellt, eine blaugrüne Färbung, weil es mit N_2O_3, stammend aus dem Nitritgehalt des BaO_2, verunreinigt war, während ganz reines BaO_2 rotviolett färbt; dasselbe gilt von Natriumsuperoxyd. Percarbonate, Persulfate liefern mit konz. H_2SO_4 ein Ozon, welches durch Säuredämpfe verunreinigt ist, was durch gute Abkühlung der Mischung verhindert werden kann. Käufliches H_2O_2 enthält meist HCl und entwickelt mit konz. H_2SO_4 HCl-haltiges Ozon. Die Tetrabase kann also gleichzeitig zur Prüfung auf Reinheit des Ozons dienen. Zur Reindarst. des Ozons muß auch reine H_2SO_4 verwendet werden. Die nachteilige Wirkung der Säuredämpfe läßt sich durch Zusatz geringer Mengen von schwachen Basen, z. B. Pyridin, Isochinolin, Piperazin, NH_3, zur methylalkoh. Lsg. des Reagens aufheben oder abschwächen. NH_3-Zusatz ist namentlich dann wichtig, wenn es sich in Ggw. von Säuredämpfen um die Unterscheidung von Ozon und ganz minimalen Mengen Cl handelt, weil er die Cl-Rk. ganz verhindert. — II. *Reaktionen des gelösten Ozons.* Je kälter das W. ist, desto mehr Ozon absorbiert es. Beim Einleiten von Ozon in Brunnenwasser oxydiert es zunächst dessen organische Bestandteile, erst dann wird es durch Schütteln absorbiert. Die Färbung, welche die Tetrabase durch in W. gelöstes Ozon erfährt, ist infolge dessen geringer Menge nur bläulich, wird aber durch Ggw. von $CuSO_4$, $AgNO_3$ und $MnSO_4$ bedeutend verstärkt, wenn kein zu großer Überschuß der Tetrabase den Eintritt der Rk. überhaupt verhindert. Im Gegensatz zu Ozon liefern in wäss. Lsg. H_2O_2 keine Bläuung, Nitrite und HNO_2 höchstens eine grünlichgelbe, Cl und Br eine rötliche Färbung; sind Cl und Br in durch $AgNO_3$ kaum erkennbaren Mengen in der Fl. vorhanden, so liefern sie ebenso wie Spuren von Permanganat oder Spuren von Cerisulfat genau die blaue Färbung wie Ozonwasser. Zur Unterscheidung dieser Lsgg. von Ozonwasser eignet sich ein Zusatz von frisch bereiteter Ferrosulfatlsg. bei Ggw. von $MnSO_4$ oder $AgNO_3$, worauf die Tetrabase nur noch durch Ozon, wenn auch schwächer, blau gefärbt wird. Die durch $MnSO_4$ oder $AgNO_3$ verstärkte Rk. der Tetrabase auf Ozon ist empfindlicher als die mit Jodzinkstärke. Neben Ozon

[1]) Ber. 35, 2902—2907.

kann man mit Hilfe der Tetrabase H_2O_2 im W. nachweisen, indem man eine zweite Probe der Fl. mit Benzidin und Cuprisulfat versetzt; in Ggw. von H_2O_2 tritt ein deutlicher blauer Niederschlag auf, Ozon verursacht nur eine rötlichgelbe Fällung. Daraus geht hervor, daß Ozon in Berührung mit W. nicht in H_2O_2 übergeht, was bisher vermutet wurde; H_2O_2 und Ozon reagieren in neutraler wäss. Lsg. nicht aufeinander. — III. *Darstellung des Ozons zu Demonstrationszwecken.* Die Bildung von Ozon durch dunkle elektrische Entladung ist unter Anwendung eines Wehneltunterbrechers und der betreffenden Kohlschen Funkeninduktoren, namentlich bei Einschaltung eines Widerstandes von 5 bis 6 Ohm zwischen Stromzuführung und Unterbrecher, eine sehr ausgiebige, es kann feuchter oder getrockneter O verwendet werden. Die Bildung mit Hilfe von oberflächlich gereinigtem und halb mit W. bedecktem P erfolgt in einem 3 bis 4 Liter-Kolben schon nach wenigen Minuten und wird durch Anwendung von 20 bis 25° w. W. und guter Belichtung gesteigert, während ein Zusatz von Chromsäure und anderen empfohlenen Mitteln keine Vorzüge zu haben scheint. Durch Zers. von Permanganaten, Persulfaten, BaO_2 und H_2O_2 mittels konz. H_2SO_4 erhält man nur durch Erwärmen, nicht ohne Gefahr, nennenswerte Mengen von Ozon. Gefahrlos gelingt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ausgiebige Ozonentw. aus diesen Substanzen, wenn man diese, mit 3 Tln. Seesand verrieben, auf konz. H_2SO_4 einwirken läßt. — IV. *Ursol D als Reagens auf Ozon.* Das kürzlich (vgl. vorstehendes Referat) von Chlopin zum Nachweis von Ozon empfohlene *Ursol D* gibt nur mit säurehaltigem Ozon die erwähnte violette bis dunkelblaue Färbung. Mit reinem, säurefreiem Ozon tritt nur eine vorübergehende Bläuung und gleich nachher eine intensive gelbbräunliche und später braune Färbung ein. Mit N_2O_3, Cl und Br entstehen blauviolette Färbungen, die später braun werden; H_2O_2 färbt gar nicht. Ursol D ist also als Spezialreagens auf Ozon nicht zu empfehlen. *Tl.*

E. Warburg. Über spontane Desozonisierung [1]). — Hierüber ist schon berichtet worden [2]). *Tl.*

Dr. Th. Weyl in Charlottenburg. Herstellung eines Desinfektionsmittels mit Hilfe von Ozon. [D. R.-P. Nr. 126292] [3]). — Man leitet *Ozon* oder ozonhaltige Gase in Seifenlsg. und dampft die Lsg. ein. *Gthr.*

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

J. H. Vincent. Die Dichtigkeit und der kubische Ausdehnungskoëfficient des Eises [4]). — Hierüber ist schon berichtet worden [5]). *Tl.*

Wilhelm Vaubel. Über die Molekulargröße des flüssigen Wassers und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz [6]). — Aus der Oberflächenspannung bei 10° hat der Vf. für die Größe des *Wassermol.* die Zahl 4,11 (bis 6,62), aus der Verdampfungswärme bei 100° die Zahl 4,4 berechnet und kommt durch umfangreiche Rechnung, die dem Referenten

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 1286—1303. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1901, S. 1126—1139; vgl. JB. f. 1901, S. 202. — [3]) Patentbl. 23, 11. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 422—424. — [5]) JB. f. 1901, S. 203. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 395—398; vgl. auch Chemikerzeit. 24, 35; JB. f. 1900, S. 3.

zum Teil unverständlich geblieben ist, zur Annahme der Formel $(H_2O)_6$ für die Mehrzahl der Moll. des flüssigen W. *Tl.*

D. L. Chapman und F. Austin Lidbury. Die Zersetzung von Wasserdampf durch den elektrischen Funken [1]). — Die Vff. haben durch Wasserdampf, welcher sich in einer Vakuumröhre befand, den elektrischen Funken schlagen lassen und die an der Kathode und an der Anode entstehenden Gasgemische gesondert abgesaugt und untersucht. Die Röhre gestattete durch eine dritte Öffnung den Ersatz des zers. Wasserdampfes durch Zuführung eines regulierbaren Stromes von frischem Wasserdampf. Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende: 1. Beim Durchgang des elektrischen Funkens durch Wasserdampf tritt Zers. des W. und gleichzeitig eine Wiedervereinigung des H und O ein, bis ein Gleichgewichtsstadium erreicht ist. 2. O und H haben die Tendenz, sich voneinander zu trennen und verschiedene Teile der Röhre anzufüllen, doch wird dieser Trennung durch Strömungen und Diffusion eine Grenze gesetzt, und die eintretende Durchmischung wird um so stärker, je verschiedener die Zus. der Gase an den verschiedenen Teilen der Röhre wird. 3. Die Anordnung der Zers.-Prodd. in der Röhre ist nun nicht die, daß H an dem einen und O an dem anderen Pole auftritt, sondern der H sammelt sich sowohl an der Kathode wie an der Anode an, während der O in den mittleren Teil des Funkenüberganges gedrängt wird. — Aus diesen Resultaten schließen die Vff., daß die Zers. von Wasserdampf durch den elektrischen Funken nicht völlig durch eine Hypothese erklärt werden kann, die ausschließlich auf der Theorie der Elektrolyse von Fll. basiert. *Tl.*

M. Pleissner. Über das elektrische Leitungsvermögen natürlicher Wässer [2]). — Vf. beschreibt die Anordnung eines einfachen App., der zu diesem Zwecke dienen soll, sowie dessen Handhabung. Die hygienisch im W. am meisten gefürchteten Salze erhöhen auch im natürlichen W. die elektrische Leitfähigkeit dermaßen, daß ihre Beimischung leicht erkannt werden kann. *Tr.*

W. T. Burgess. Ein einfacher Apparat zur annähernden Bestimmung der Farbe von Wasserproben [3]). — In Röhren von 2 Fuß Länge wird die Farbe der betreffenden Wasserprobe mit der von destilliertem W. verglichen, welchem man so viel einer Lsg. von 1 g kristallisiertem Kobaltsulfat und 0,05 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter zugibt, bis die Färbungen gleich stark sind. *Tl.*

Causse. Eine für reine Wässer charakteristische Reaktion [4]). — Den früher [5]) empfohlenen Reagenzien zur Charakterisierung von verdorbenem W. fügt der Vf. als drittes das Kristallviolett, p-Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol, hinzu. Eine farblos gemachte schwefelsaure Lsg. desselben läßt mit reinem W. seine ursprüngliche Farbe wieder hervortreten, und zwar noch intensiver, wenn das W. erst 35 bis 40° warm, dann aber abgekühlt verwendet wird, während dies mit durch animalische Abfallstoffe verunreinigtem W. weder in der Kälte noch in der Wärme geschieht. — Zur Darst. des Reagenzes werden 0,25 g

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 1301—1310. — [2]) Pharm. Centr.-H. 43, 143—149. — [3]) Analyst 27, 294—296. — [4]) Rev. intern. falsif. 15, 16—17; Ref. Chem. Centr. 73, I, 778. — [5]) Compt. rend. 131, 1220; vgl. JB. f. 1900, S. 876.

Kristallviolett in 250 ccm gesättigter SO_2-Lsg. gelöst; 100 ccm reines W., in einer Schliffstopfenflasche mit 1,5 ccm des Reagenzes versetzt, färben sich allmählich von oben her violett. Nach Erwärmen auf 35 bis 40° und Abkühlung wird die Rk. etwa zehnfach intensiver. Verunreinigtes W. gibt diese Rk. erst, nachdem die Verunreinigungen durch Oxydation mit H_2O_2 zerstört sind. Diese Violettrk. tritt ein, wenn die mit den früheren Reagenzien, p-Diazobenzolsulfonat und Fuchsin, versagen und umgekehrt. *Tl.*

Dié. Apparat zur gleichzeitigen Entnahme von Wasserproben für die chemische und bakteriologische Untersuchung [1]). — In einer Metallfassung, deren Boden mit Blei beschwert ist, ist eine Flasche von etwa 1 Liter Inhalt befestigt und mit einem Stopfen verschlossen. In derselben ist ein zweites sterilisiertes Fläschchen von 20 ccm Inhalt angebracht. Die Vorrichtung ist mit einem Schwimmer versehen, durch den in der gewünschten Tiefe die große und kleine Flasche automatisch geöffnet werden, so daß dieselben sich füllen. *B.*

George Edward Thomas und Clarence A. Hall. Neue Apparate für die Wasseranalyse [2]). — Es werden folgende App. beschrieben: 1. Ein App. zur Bestimmung von *freiem* und *Albuminoidammoniak* nach Wanklyn, dessen Beschreibung hier ohne Figur nicht wiedergegeben werden kann. 2. Ein Probenehmer für die *Bestimmung von gelöstem O und CO_2*. Eine Flasche von etwa 250 ccm Inhalt ist in einer kupfernen, mit Blei beschwerten Hülse befestigt, welche von drei etwas oberhalb zusammengefaßten Kupferdrähten gehalten wird. Das Ganze hängt an einem stärkeren Kupferdraht. Die Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine der Bohrungen ist ein Glasrohr bis fast auf den Boden der Flasche geführt, trägt oben eine Kappe und dient zum Eintritt des W. Die andere Bohrung enthält ein kurz unter dem Stopfen abgeschnittenes Rohr für die austretende Luft und trägt oben ein bis zur Wasseroberfläche reichendes Gummirohr, welches zusammen mit dem kupfernen Tragedraht für den ganzen App. mit einem Schutzschlauch überzogen ist. Man läßt die Flasche in die Tiefe, entfernt mit Hilfe einer Schnur die Kappe des einen Glasrohres, und zieht sie erst dann empor, wenn aus dem Gummirohr keine Luft mehr an die Oberfläche gelangt. 3. Ein App. zur Bestimmung der im W. suspendierten Stoffe. Dazu dient ein Goochtiegel, welcher mit einer 3 mm hohen Sandschicht gefüllt wird; auf diese kommt aufgeschwemmter langfaseriger Asbest. Dann setzt man einen durchlöcherten Porzellanhut ein und füllt den Tiegel fast vollkommen mit Asbest. Der Tiegel wird 5 Stdn. lang bei 110° getrocknet und gewogen. Zur Ausführung der Bestimmung befestigt man ein so hergestelltes Filter mittels eines Gummischlauches an den Flaschen, welche 1 Liter der Wasserprobe enthalten und jetzt umgekehrt in ein Gestell eingesetzt werden. An den Wandungen der Flaschen etwa zurückbleibende Partikel werden mit einem Teil des Filtrats nachgespült. *Tl.*

A. G. Woodman. Neuer Apparat für die Wasseranalyse [3]). — Bei dem von Thomas und Hall beschriebenen Probenehmer (vgl. vor-

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **7**, 251—252; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 608. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 535—539. — [3]) Daselbst, S. 897—898.

stehendes Referat) zur Bestimmung von O und CO_2 im W. ist nicht dafür gesorgt, daß die Flasche an derselben Stelle wiederholt gefüllt werden kann. Deshalb kann die Wasserprobe O oder CO_2 aus der in der Flasche vorher vorhandenen Luft aufnehmen, wodurch Fehler entstehen können. *Tl.*

A. Wangerin und D. Vorländer. Titration des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigo und Hydrosulfitlösung [1]). — Nach dem Verfahren von Schützenberger und Risler [2]) wird der im W. gelöste O auf Indigweißsulfosäure übertragen und die dadurch gebläute Fl. mit einer Hydrosulfitlsg. von bekanntem Wirkungswert zurücktitriert. Die Titration geschieht dabei im H-Strom bei 45 bis 50° in alkalischer Lsg. in einem komplizierten App. Die Vff. haben nun festgestellt, daß beim Titrieren in saurer Lsg. bei Zimmertemperatur die Hälfte desjenigen Wertes erhalten wird, der sich aus dem Absorptionskoëffizienten des O, sowie durch Titration nach dem obigen Verfahren ergibt. Auf Grund dieses Ergebnisses haben die Vff. die Schützenbergersche Methode bedeutend vereinfacht. Sie benutzen eine 0,1%ige Lsg. von reinem Indigo und eine Hydrosulfitlsg. von bekanntem Wirkungswert, welche beide nach der früheren Vorschrift hergestellt werden. Man titriert zunächst im Leuchtgasstrom ein abgemessenes Vol. 0,1%iger schwefelsaurer Indigotyplsg. mittels Hydrosulfit bis zur Entfärbung, gibt dann 100 bis 200 ccm des zu untersuchenden W. mittels einer Pipette hinzu und entfärbt die dadurch gebläute Lsg. durch abermaligen Zusatz von Hydrosulfit. Nach Manchot und Herzog [3]) verläuft die Oxydation von Indigweiß in alkalischer Lsg. unter Bildung von H_2O_2. Die Vff. haben nun nachgewiesen, daß auch bei der Oxydation in saurer Lsg. H_2O_2 gebildet wird, und zwar verlaufen beide Rkk. nach derselben Gleichung: Indigo $H_2 + O_2 =$ Indigo $+ H_2O_2$. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Titration von Indigolsg. mit Hydrosulfit in saurer Lsg. durch H_2O_2 nicht beeinflußt wird, was beim Arbeiten in alkalischer Lsg. besonders in der Wärme der Fall ist. *Tl.*

William Naylor. Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs im Wasser [4]). — Das Verfahren, welches in seinen Grundzügen schon von Gerland [5]) beschrieben worden ist, eignet sich besonders für ein Werk, in welchem 40 bis 50 Proben an einem Tage untersucht werden müssen, und beruht auf der leichten Reduzierbarkeit des Indigos durch Natriumhyposulfit und Wiederoxydierbarkeit durch O. Die Indigolsg. erhält man aus reinem Indigo nach dem Waschen mit W., HCl und A. durch Behandlung mit Ammoniumpersulfat in saurer Lsg. Sie wird mit $NaHCO_3$ neutralisiert und gegen eine Lsg. von Natriumhyposulfit eingestellt. Die Indigolsg. wird zunächst red. bis zum Eintreten einer strohgelben Färbung, dann fügt man die Wasserprobe hinzu, beseitigt die entstandene Bläuung durch weiteren Zusatz von Hyposulfit und berechnet daraus die Menge des vorhandenen O. Zur Ausführung der Titrierung hat der Vf. einen App. konstruiert, der es gestattet, Luft-O

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chemie 1, 439—442. — [2]) Bull. soc. chim. 19, 152; 20, 145 (1873). — [3]) Ann. Chem. 316, 318—330. — [4]) Chem. News 85, 259. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 15; 18, 340; vgl. JB. f. 1896, S. 2314 und f. 1899, S. 389.

von den verwendeten Lsgg. gänzlich fern zu halten, indem eine über glühendes Cu zur Entfernung des O geleitete Leuchtgasmenge die Rolle der nachströmenden Luft bei ausfließenden Büretten übernimmt, nachdem zuvor auch die Luft in der Titrierflasche selbst durch ebenso behandeltes Leuchtgas verdrängt worden ist. *Tl.*

Giacomo Rossi. Experimentaluntersuchungen bezüglich der Methode von Hartleb zur raschen Bestimmung der Sulfate in Trinkwässern [1]). — Vf. hat nach dieser Methode [2]) vergleichende Bestimmungen in H_2SO_4-Lsgg., in Trinkwasserproben von *Serino*, *S. Lucia*, *Telese* und in Meerwasser ausgeführt. Die Methode liefert ziemlich konstante Werte, welche mit den gewichtsanalytisch ermittelten aber nur dann übereinstimmen, wenn nur sehr geringe Mengen H_2SO_4, wie sie in eigentlichen Trinkwässern vorkommen, vorhanden sind. Nur in diesen Fällen ist die Methode von Hartleb mit Vorteil anzuwenden. *Tl.*

N. H. J. Miller. Der Gehalt von Stickstoff, als Ammoniak und als Salpetersäure, und von Chlor in dem bei Rothamsted gesammelten Regenwasser. Ein Bericht an das „Lawes Trust Committee" [3]). — In bei Rothamsted aufgefangenem Regenwasser wurden monatlich 13 Jahre lang Ammoniak- und Nitratstickstoff- und 24 Jahre lang Chlorbestimmungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen aufgezeichnet.

	Regenmenge (Zoll)	Teile Stickstoff in 1 000 000		Stickstoff pro 4840 Qu.-Yards in engl. Pfunden		Gesamt-Stickstoff
		als NH_3	als Nitrate	als NH_3	als Nitrate	
Winter. . .	14,32	0,381	0,175	1,233	0,568	1,801
Sommer . .	12,93	0,506	0,191	1,479	0,560	2,039
Jahr . . .	27,25	0,440	0,183	2,712	1,128	3,840

	Regenmenge (Zoll)	Teile Chlor in 1 000 000	Chlor pro 4840 Qu.-Yards in engl. Pfunden
Winter	14,65	3,05	10,12
Sommer.	14,13	1,49	4,75
Jahr	28,78	2,28	14,87

Tl.

Rudolf Woy. Zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser [4]). — Vf. benutzt zu diesem Zweck die Devardasche Methode in wenig abgeänderter Form. In einem Jenaer Kolben wird das W. eingekocht und mit der Devardaschen Legierung (50 Tle. Cu, 45 Tle. Al und 5 Tle. Zn oder 59 Tle. Al, 39 Tle. Cu und 2 Tle. Zn) unter Zusatz von wenig A. mit NaOH erhitzt, wobei das gebildete NH_3 in vorgelegter H_2SO_4 aufgefangen und dann titrimetrisch unter Anwendung von Kongorot er-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 35, 578—580; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1272. — [2]) Pharm. Zeitg. 46, 501; vgl. JB. f. 1901, S. 208. — [3]) Chem. News 85, 225. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 8, 301—304.

mittelt wird. Bei der Dest. benutzt Vf. einen Reitmairschen Kugelaufsatz. Etwaigen NH_3-Gehalt der Lauge ermittelt man durch einen blinden Versuch. Zum Schluß macht Vf. noch einige Bemerkungen über die Diphenylaminrk., insbesondere über die Steigerung ihrer Empfindlichkeit in Ggw. von HCl. *Tr.*

Otto Schmatolla. Die maßanalytische Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser[1]). — Vf. bedient sich der modifizierten Marxschen Methode. Die Indigolsg. stellt man aus 4 bis 5 g Indigoblau oder Indigocarmin mit 80 bis 100 ccm konz. H_2SO_4 und Auffüllen auf 1 Liter her. Diese Lsg. stellt man auf eine KNO_3-Lsg. ein, die 1,870 g KNO_3 in 1 Liter enthält, entsprechend 1 ccm = 0,001 N_2O_5. Zum Einstellen gibt man zu 30 ccm konz. H_2SO_4 1 ccm der 1 + 1 verd. Indigolsg. und titriert mit obiger KNO_3-Lsg., von der man vorher 4 ccm mit 96 ccm W. verd. hat. Beim Titrieren erwärmt man im sd. Wasserbade und setzt die verd. KNO_3-Lsg. zu, bis beim 2 bis 3 Min. langen Erwärmen die Blaufärbung verschwindet. Bei stärker nitrathaltigem W. verd. man entweder dieses oder benutzt 2 ccm Indigolsg. auf 30 ccm H_2SO_4. *Tr.*

S. R. Trotman und H. Peters. Die Bestimmung von Nitraten in Wasser mittels der Indigocarminmethode[2]). — Nach dieser Methode erfordern die Vergleiche viel Zeit und Materialverlust; deshalb empfehlen die Vff. folgende Modifikation als weit schneller und ebenso genau: 5 bis 20 ccm des betreffenden W. werden mit 25 ccm Indigocarminlsg. gemischt, das Gemisch mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 versetzt, auf dem Sandbade 15 Min. lang erwärmt und der Überschuß der Indigocarminlsg. mit einer Permanganatlsg. zurücktitriert, welche auf eine 0,0001 g N in 1 ccm enthaltende KNO_3-Lsg. eingestellt ist. Ein blinder Versuch wird mit destilliertem W. ausgeführt. Die Differenz beider Titrationen ergibt die Menge der Indigocarminlsg., welche von den im W. gelösten Nitraten verbraucht worden ist. *Tl.*

Carlo Montanari. Über die Reaktion des Sulfophenolreagenz bei der Bestimmung der Nitrate nach der kolorimetrischen Methode von Grandval und Lajoux[3]). — Bei der Bestimmung der Nitrate mit dem Sulfophenolreagenz (Lsg. von 75 g reiner, kristallisierter Carbolsäure in 925 g konz. H_2SO_4) entsteht ein Rk.-Prod., welches beim Sättigen mit NH_3 eine gelbe Substanz liefert. Diese wird allgemein für Ammoniumpikrat gehalten, man nimmt also an, daß bei der obigen Rk. Pikrinsäure entsteht. Dies ist falsch. An der Hand kolorimetrischer Vergleichsversuche von wäss. Lsgg. von Pikrinsäure, Nitrophenolen usw. zeigt der Vf., daß durch Einw. von überschüssigem Sulfophenolreagenz auf KNO_3 fast ausschließlich 2,4-Dinitrophenol und 2,6-Dinitrophenol entstehen. Das Reagenz stellt eine Lsg. von o-Phenolsulfonsäure in überschüssiger H_2SO_4 dar, und bei der Einw. auf KNO_3 entsteht wahrscheinlich zuerst o-Nitrophenol, welches in Ggw. von HNO_3 leicht in die beiden erwähnten Dinitrophenole übergeht. *Tl.*

A. G. Woodman. Die Bedeutung der Phosphate in natürlichen Wässern[4]). — Man hat bisher den Phosphatgehalt eines W. als un-

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 17, 697—698. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 694; Ref. Chem. Centr. 73, II, 155. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, I, 87—96. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 735—743.

wesentlich bei dessen Beurteilung angesehen und ihn auch nur selten ermittelt, da die gebräuchlichen Methoden umständlich und unzuverlässig waren. Vf. hat nun nach der von ihm und Cayvan[1]) (es muß im Referat S. 211, Zeile 12 von oben heißen 50 ccm statt 5 ccm) beschriebenen Methode den Phosphatgehalt in einer größeren Anzahl Wässer verschiedener Herkunft bestimmt, und es zeigte sich, daß derselbe sehr verschieden sein kann. Es wurden z. B. in reinen Wässern 0 bis 0,27 Tle., in Wässern von zweifelhafter Reinheit 0,026 bis 0,3 Tle. und in sicher verunreinigten Wässern 0,13 bis 1,3 Tle. P_2O_5 auf 100000 Tle. gefunden. Der Phosphatgehalt scheint daher in gewisser Beziehung zur An- oder Abwesenheit organischer Verunreinigungen zu stehen. Wenn nun auch ein erheblicher Gehalt an P_2O_5 im W. kein sicheres Zeichen einer stattgefundenen Verunreinigung ist, wie z. B. ein Gehalt an Chloriden und Nitraten, so liefert doch die Bestimmung des P_2O_5 einen weiteren Anhaltspunkt für die Beurteilung des W. *Tl.*

W. W. Fisher. Über die indirekte Bestimmung von Alkalien in Wässern[2]). — Die Umrechnung der Zahlen einer Wasseranalyse in die betreffenden zusammengesetzten Verbb. ist schwierig und umständlich und wird sehr vereinfacht, wenn man die für die einzelnen Säuren und Basen gefundenen Zahlen durch die entsprechenden Mol.-Geww. dividiert und so ihr relatives Molekularverhältnis bestimmt. Bei einer guten Analyse soll die Gesamtmolekularmenge der Säuren gleich der der Basen sein. Kennt man nun die Mengen von CaO und MgO, so kann man eine äquimol. Menge von der Gesamtmolekularmenge der Säuren in Abzug bringen und der verbleibende Rest entspricht der Menge der vorhandenen Alkalien. *Tl.*

A. Gawalowski. Titrimetrische Härtebestimmung in Trink- und Nutzwasser mittels wässeriger Seifenlösung[3]). — Mercksches neutrales Natriumoleat ist in wenig W. klar l., wird aber bei starker Verdünnung in wasserl. basisches Natriumoleat und ausgeschiedenes, unl. saures Natriumoleat zerlegt. Man schüttelt die Fl. mit feinst zerkleinerter Filtrierpapiermasse, filtriert wiederholt durch Baumwolle und erhält so eine Seifenlsg., welche gegenüber den alkalischen Lsgg. den Vorteil hat, beim Schütteln anhaltenderen, kräftigeren Schaum zu entwickeln und außerdem im Titer beständiger zu sein. Diese Lsg., welche für technische Untersuchungen genügend rein auch aus käuflicher Natroncocosseife bereitet werden kann, wird, nachdem sie mit Carmintinktur deutlich rosa gefärbt worden ist und ihr Wirkungswert mittels Normalhärtewasser bestimmt ist, so weit verdünnt, daß ihr Titer 12° deutscher Härte anzeigt. Normalhärtewasser von 12° deutscher Härte ist eine $CaCl_2$-Lsg., welche 0,1204 g CaO in 100 Liter enthält und nach Mohr durch Titration mit $^1/_{10}$n-Silberlsg. eingestellt werden kann. Die Umsetzung des basischen Natriumoleats mit $CaCl_2$ erfolgt nach der Gleichung: $Na_4C_{36}H_{132}O_5 + 2\,CaCl_2 = 4\,NaCl + Ca_2C_{36}H_{132}O_5$. Die Titration selbst geschieht mittels einer besonders konstruierten Tropfstöpselbürette in einer vierkantigen Schüttelflasche aus hellgrünem Glas, die mit ge-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 23, 96; vgl. JB. f. 1901, S. 210. — [2]) Analyst 27, 137—139. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 748—752.

eigneten Marken versehen ist. Die Schaumbildung erfolgt sehr scharf und beständig. *Tl.*

W. Appelius. Zur Härtebestimmung des Wassers [1]). — Nach der Hehnerschen Titration des W. mit HCl und Methylorange als Indicator kann die temporäre Härte sehr genau ermittelt werden; sie läßt indessen die bleibende Härte stets zu niedrig finden. Das Verfahren von Clark ist deshalb mehr zu empfehlen. *Tl.*

A. Grittner. Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Wasser [2]). — Die Arbeit ist eine Kritik der bekannten Methoden zur Härtebestimmung von Wässern durch Titration mittels Seifenlsg. Die von Clark vorgeschlagene ist ganz unzuverlässig, wie das auch schon Campbell, Schneider, Fleck, Reichardt und andere hervorgehoben haben. Auch die Methode von Winkler [3]) gibt nach den eingehend mitgeteilten Versuchen des Vfs. keine genügend brauchbaren Resultate. Wenn auch bei einigen Wässern die Resultate der Winklerschen Methode mit denen der Gewichtsanalyse ziemlich gut übereinstimmen, so sind doch bei anderen Wässern wieder Differenzen von + 12,1° beim Kalk, — 4,3° bei der Magnesia und + 5,3° bei der Gesamthärte zu verzeichnen. Hingegen liefert die Methode von Wartha-Pfeiffer [4]) recht gute Resultate, deren größte Abweichung in der Bestimmung der Gesamthärte nur + 1,5° ergab. *Tl.*

G. Frerichs. Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Blei und anderen Schwermetallen im Wasser [5]). — Vf. filtriert das W. durch mehrere übereinandergesetzte Wattefilter, von denen Cu, Pb und Fe, die im W. gelöst sind, zurückgehalten werden. Zu dieser Beobachtung gelangte Vf., als er Watte, die mit einem nicht ganz einwandfreien, destillierten W. ausgewaschen war, mit H_2S übergoß und hierbei Bräunung an der Oberfläche der Watte beobachtete. Wie Versuche des Vfs. lehren, läßt sich dieses Filtrieren sowohl zur Wasserreinigung als auch zur quantitativen Bestimmung von Schwermetallen im W. verwerten. *Tr.*

L. W. Winkler. Bestimmung des Eisens in natürlichen Wässern [6]). — 10 bis 100 ccm des zu untersuchenden W. werden mit wenig HCl angesäuert, zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig W. und HCl gelöst, mit einigen ccm H_2S-W. auf dem Dampfbade erwärmt, filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Dazu gibt man in einen farblosen Glascylinder von etwa 4 cm Weite 5 ccm H_2S-W. und 1 bis 2 Tropfen NH_3. In einem ebensolchen Cylinder gibt man zu 100 ccm destilliertem W. die gleichen Mengen H_2S-W. und NH_3 und dann unter Umschwenken tropfenweise so viel einer Lsg., welche im Liter 0,7 g Ferroammoniumsulfat, 10 Tropfen verd. H_2SO_4 und H_2S enthält, bis die Farbe beider Fll. annähernd gleich erscheint. Die Vergleichsfl. wird jetzt mit 2 bis 3 Tropfen verd. HCl angesäuert und nach dem Entfärben mit einigen Tropfen NH_3 und so viel Ferrosalzlsg. versetzt, bis die Farbe der Fll.

---

[1]) Bull. ass. Belge chim. 15, 322—325; Ref. Chem. Centr. 73, I, 137. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 847—852. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 82; vgl. JB. f. 1901, S. 212. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 198; vgl. diesen JB., S. 318—319. — [5]) Apoth.-Zeitg. 17, 884—885. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 550—552.

genau gleich erscheint. Da 1 ccm Ferrosalzlsg. 1 mg Fe im Liter enthält, so gibt die verbrauchte Anzahl ccm der Ferrosalzlsg. den Gehalt des W. an Fe in mg an. Das zu untersuchende W. muß 0,3 bis 1,5 mg Fe im Liter enthalten oder ist auf diesen Gehalt einzustellen. *Tl.*

H. Causse. Über den Nachweis von Fettsäuren in verdorbenen Wässern[1]). — In verdorbenen Wässern sind häufig Fettsäuren gelöst enthalten, doch ist auf die Bestimmung derselben bisher wenig Wert gelegt worden. Sie geschieht folgendermaßen. Die Fettsäuren von 2 bis 5 Liter W. werden durch Fällung mit einer genügenden Menge Barytwasser oder $BaCl_2$-Lsg. in die betreffenden Ba-Salze übergeführt. Zum qualitativen Nachweis werden diese jetzt mit verd. H_2SO_4 und Phosphorsäure versetzt; dann destilliert man unter stark vermindertem Druck $^1/_4$ Vol. der Fl. ab und wiederholt dies. Das die Fettsäuren enthaltende Destillat ist mehr oder weniger milchig und gibt mit Bleiacetat einen in Essigsäure l. Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung werden die Ba-Salze durch Erhitzen mit Sodalsg. in die Na-Salze übergeführt; man filtriert ab, wäscht mit Sodalsg. aus, säuert das Filtrat stark mit Phosphorsäure an, extrahiert die abgeschiedenen Fettsäuren mit Chlf. und wägt nach Verdunstung des Lösungsmittels. Der Fettsäuregehalt der Wässer ist sehr veränderlich und im Frühling meist am geringsten. Die Rhone enthält im Winter 0,6 mg, im Sommer bis 1 mg und im Frühjahr 0,2 bis 0,3 mg im Liter. Ein solcher Gehalt ist nicht gesundheitsschädlich, aber immerhin ein Zeichen von Verunreinigung überhaupt. *Tl.*

Gustave de Ridder. Bestimmung der organischen Substanz im Wasser[2]). — Die Versuche des Vfs. zeigen, daß die Ggw. von Chloriden bei der Bestimmung der organischen Substanz durch Oxydation in alkalischer Lsg. nach Schulze-Trommsdorf nicht störend wirkt, wie es Duyk[3]) beim Arbeiten in saurer Lsg. nach der Kubel-Tiemannschen Methode beobachtet hat. *Tl.*

L. W. Winkler. Über die Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wässer[4]). — Um festzustellen, ob zur Bestimmung von Verunreinigungen natürlicher Wässer durch organische Substanzen Kubels Verfahren (Oxydation mit saurer) oder Schulzes Verfahren (Oxydation mit alkalischer Permanganatlsg.) das bessere sei, hat der Vf. zunächst nachgewiesen, daß selbst ganz reines, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln destilliertes W. beim Kochen mit verd. Permanganatlsg. diese red., und zwar findet bei 10 Min. langem Kochen einer solchen reinen $^1/_{100}$n-$KMnO_4$-Lsg. eine Reduktion statt, welche in saurer Lsg. im Mittel 0,125 ccm, in alkalischer Lsg. 0,175 ccm $^1/_{100}$n-$KMnO_4$ entspricht. Die Oxydation in alkalischer Lsg. ist demnach eine energischere und deshalb bei der obigen Bestimmung vorzuziehen, besonders aber auch, weil dabei die Fl. viel ruhiger im Sieden erhalten werden kann als beim Arbeiten mit saurer Lsg. Weiter ergab sich, daß $^1/_{100}$n-Oxalsäurelsg. sich am besten in schwefelsaurer Lsg. ($^1/_{10}$n) hält; nach 35 Tagen war der Titer von 100 auf 99,94 und erst nach

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 343—346 und Compt. rend. 134, 481—483. — [2]) Rev. intern. falsif. 14, 149; Ref. Chem. Centr. 73, I, 373. — [3]) Rev. intern. falsif. 14, 70; vgl. JB. f. 1901, S. 217. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 419—426.

183 Tagen auf 99,69 heruntergegangen. Zur Ausführung der Bestimmung empfiehlt der Vf. folgende Lsgg.: 1. *Verd.* H_2SO_4. 100 ccm reinster destillierter H_2SO_4 werden mit 300 ccm destilliertem W. vermengt, die Fl. noch warm tropfenweise mit so viel verd. $KMnO_4$-Lsg. versetzt, daß noch eine eben wahrnehmbare Rosafärbung bestehen bleibt. 2. *Oxalsäurelsg.* 0,6303 g reinster trockener Oxalsäure werden unter Zugabe von 10 ccm obiger H_2SO_4 zu 1 Liter W. gelöst; diese $^1/_{100}$ n-Lsg. hält sich praktisch 1 Jahr lang unverändert. 3. 50 g Natrium hydricum pur. alcoh. dep. in bac. werden in 500 ccm destilliertem W. gelöst, die Lauge im Erlenmeyerkolben zur Entfernung der letzten Reste A. $^1/_4$ Stde. lang gekocht, der nur noch lauwarmen Fl. 0,80 g $KMnO_4$ zugegeben und nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm dieser Lsg., auf 500 ccm verdünnt, geben annähernd eine $^1/_{100}$ n-Lsg., welche nach dem Ansäuern mit 10 ccm der verd. H_2SO_4 mit der $^1/_{100}$ n-Oxalsäurelsg. einzustellen ist. 100 ccm des zu untersuchenden W. werden in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit 10 ccm der $^1/_{100}$ n-$KMnO_4$-Lsg. zum Kochen erhitzt und genau 10 Min. im Sieden erhalten, dann sofort 10 ccm der verd. H_2SO_4 und 10 ccm der $^1/_{100}$ n-Oxalsäurelsg. hinzugegeben und die farblose Fl. wieder mit der Chamäleonlsg. auf schwach rosa titriert. Als Korrektur werden 0,3 ccm in Abzug gebracht. Red. das betreffende W. mehr als 5 ccm $^1/_{100}$ n-KMnO-Lsg., so ist es zum Endversuche mit ganz reinem oder mit destilliertem W. von bekanntem Reduktionsvermögen vorher entsprechend zu verdünnen. Vf. schlägt vor, das Reduktionsvermögen der natürlichen Wässer in Graden auszudrücken, und zwar soll 1 Grad bezeichnen das Vermögen von 100 ccm des W., 1 ccm $^1/_{100}$ n-$KMnO_4$-Lsg. zu red. *Tl.*

H. Causse. Über die Bestimmung des organischen Stickstoffs in Wässern[1]). — 1867 haben Wanklyn, Chapman und Smith eine Methode zur Bestimmung des Albuminoid- oder besser des organischen N in W. vorgeschlagen, nach welcher das W. mit alkalischer Permanganatlsg. behandelt und das entstandene NH_3 titriert wird. An Stelle dieser schlägt der Vf. folgendes Verfahren vor, welches die Unregelmäßigkeiten der $KMnO_4$-Wirkung vermeidet und die Gesamtmenge des organischen N finden läßt: Zu einem oder mehreren Litern W. setzt man pro Liter 25 ccm gesättigten Barytwassers mit 20 Proz. $BaCl_2$, schüttelt, verschließt die Flasche, läßt 24 Stdn. absitzen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, erhitzt ihn 20 bis 25 Min. lang mit dem doppelten Vol. einer 10%igen K_2CO_3-Lsg. auf dem Wasserbade und behandelt ihn nach dem Abfiltrieren nochmals mit dem halben Vol. der K_2CO_3-Lsg. Die mehr oder weniger dunkel gefärbten Filtrate werden vereinigt, mit H_2SO_4 stark angesäuert und zur Trockne gedampft. In dem Rückstande wird durch 5 ccm konz. H_2SO_4 die organische Substanz auf die übliche Weise zerstört, die erhaltene farblose Fl. mit 100 ccm destillierten W. zur Entfernung von SO_2 lebhaft gekocht und nach dem Erkalten mit Phenolphtaleïn und überschüssiger Kalilauge und so viel W. versetzt, daß das Vol. der Fl. 200 ccm beträgt. Man destilliert zweimal je 25 bis 30 ccm der Fl. ab, vereinigt die Destillate mit W. zu

---

[1]) Compt. rend. 134, 1520—1522.

100 ccm und bestimmt darin den NH_3-Gehalt nach Nessler. Den Gehalt an organischem N in 1 Liter Rhonewasser zu verschiedenen Jahreszeiten, sowie die betreffenden Rkk. desselben mit dem Kristallviolett zeigt folgende Tabelle:

	Jan./März	April/Mai	Juni/Oktober	Nov./Dez.
Organischer N	0,03 mg	0,05 mg	0,06 bis 0,08 mg	0,04 bis 0,03 mg
Kristallviolettreaktion	positiv beständig	weniger scharf	negativ oder zweifelhaft	positiv

Die Kristallviolettrk. als Maßstab für die Reinheit des W. angenommen, so wäre als höchste Grenze ein Gehalt von 0,08 mg an organischem N für 1 Liter Trinkwasser zuzulassen. *Tl.*

Fr. Prall. Beitrag zur Kenntnis der Nährböden für die Bestimmung der Keimzahl im Wasser[1]). — Der Vf. hat untersucht, auf welchem der beiden Nährsubstrate, Gelatine oder Agar, die Bakterien am besten und schnellsten zur Entw. kommen und dazu 5 Nährböden verglichen, nämlich: Nährboden mit 10 Proz. Gelatine, mit 7,5 Proz. Gelatine + 0,375 Proz. Agar, mit 5 Proz. Gelatine + 0,75 Proz. Agar, mit 2,5 Proz. Gelatine + 1,125 Proz. Agar und mit 1,5 Proz. Agar. Sie wurden mit 1 Proz. Liebigs Fleischextrakt, 1 Proz. Pepton „Witte", 0,5 Proz. NaCl und einem Zusatz von 0,15 Proz. kristallisierter Soda über den Lackmusblau-Neutralpunkt bereitet. Ferner wurden „Nährstoff Heyden"[2]) und die Gelatine von J. Thomann[3]) geprüft. Die Versuche ergaben: 1. Für das Wachstum der Wasserbakterien sind Nährböden mit Gelatine-Agarmischungen vorteilhafter als solche mit Gelatine oder Agar allein. 2. Der Nährstoff Heyden leistet gute Dienste, ist aber zur Auffindung von Typhus- oder Cholerabakterien weniger brauchbar als alkalische Fleischwasserpepton-Nährböden. 3. Sollen in einem W. sowohl die Zahl als auch die Arten der Bakterien bestimmt werden, so empfiehlt es sich, neben Fleischwasserpepton-Nährböden auch solche mit „Nährstoff Heyden" zu verwenden. *Tl.*

W. Spring. Filtration von Wasser durch Sand und Lehm[4]). — Zur Aufklärung hydrologischer und bodenkundlicher Streitfragen hat der Vf. mit Hilfe einer geeigneten Versuchsanordnung W. durch Sand filtriert, welcher vorher durch Auskochen mit HCl und W. sorgfältigst gereinigt war. Die wesentlichen Ergebnisse der Versuche, zu deren Gelingen die gleichmäßige Korngröße des Sandes eine unerläßliche Vorbedingung war, sind folgende: 1. Die Geschwindigkeit des in horizontaler Richtung in einem Sande zirkulierenden W. steht nicht im umgekehrten Verhältnis zur Dicke des Filters und in geradem zum ausgeübten Druck. In dicken Filtersäulen läßt die Druckwirkung mehr und mehr nach, und die Bewegung des W. beruht lediglich auf Imbibition. Die Einw. auch eines sehr starken Druckes hört in kurzer

[1]) Arbb. Kais. Ges.-A. 18, 436—452. — [2]) Zeitschr. Hyg. 29, 454 (1899). — [3]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [2] 6, 796 (1901). — [4]) Ann. soc. géol. Belg. 29, 17—48; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1179.

Entfernung auf, und das W. schreitet dann so fort, als wenn kein Druck ausgeübt würde. 2. Bei der Filtration in vertikaler Richtung erhält man nur bei gleicher Korngröße übereinstimmende Resultate, und da diese Bedingung in der Natur kaum erfüllt wird, läßt sich für diese Art der Zirkulation keine allgemein gültige Formel aufstellen. Dabei gelangen die feinen Teile des Sandes nach oben, der Wasserdurchgang wird hier erschwert, und es bildet sich quasi automatisch ein rationelles Filter. 3. Der dem Wasserdurchgang geleistete Widerstand wird mit der Dicke des Filters geringer, so daß das Poiseuillesche Gesetz nur bei Filtern geringer Dicke annähernd zutrifft. 4. Enthält das durchsickernde W. Luft, so setzt sich diese an bestimmten Stellen in den Sandkörnern fest und erschwert den Wasserdurchgang ganz erheblich. 5. Der Abfluß aus einem vertikalen Filter nimmt erst dann der Dicke proportional ab, wenn der Druck eine bestimmte Höhe erreicht hat. Ist dieser nur gering, so nimmt die Filtratmenge mit der Filterdicke zu, weil sich dann das Gew. der Wassersäule in hervorragendem Maße geltend macht. Daraus folgt, daß die einem Grundwasserstrome zugeführten Mengen an Sickerwasser keineswegs durch größere Mächtigkeit der Sickerschicht verringert werden. 6. Das Vol. des den Sand benetzenden W. übersteigt dasjenige der zwischen den in scheinbarer Berührung stehenden Körnern befindlichen Hohlräume, um so mehr, je feiner der Sand ist. Der freie Raum zwischen den Sandkörnern übt also einen enormen Einfluß auf die Beweglichkeit des mit W. imprägnierten Sandes aus (Schwimmsand). 7. Temperaturerhöhung bewirkt infolge der Verminderung der inneren Reibung der Filtrierfl. schnelleres Filtrieren, jedoch bedarf es zur Verdoppelung der Filtratmenge einer Temperaturzunahme um etwa 30°. 8. Der Lößlehm aus der Hesbaye ist noch bei einer Mächtigkeit von 8 m für W. durchlässig, ebenso Ton, solange er nicht unter Druck steht und sich also der Infiltration entsprechend ausdehnen kann. 9. Nach allem kann also das Hinabfließen des Meteorwassers durch den Boden nicht regelmäßig in parallelen Schichten stattfinden. Wegen der zu verdrängenden Bodenluft erfolgt das Weiterfließen in die Tiefe nur in einem beschränkten Raume, da für die entweichende Luft Kanäle entstehen, in welche das W. nur bei förmlicher Oberflächenberieselung eindringt, oder wenn eine sehr hohe Wasserschicht bzw. eine schm. Schneeschicht vorhanden ist. Ist das W. einmal eingedrungen, so nimmt seine Geschwindigkeit mit der Höhe der Wassersäule zu. Auf die Oberflächenschichten wird dann eine Saugwirkung ausgeübt, welche erst dann aufhört, wenn der Zug nach unten mit der kapillaren Durchtränkung in eine Art Gleichgewicht kommt und so die Abwärtsbewegung zum Stillstand gelangt. *Tl.*

P. Guichard. Neues Verfahren zur Reinigung von Trinkwasser[1]). — Auf die Erfahrungen einer früheren Arbeit über die Einw. von Metallen und organischen Substanzen auf Permanganate[2]) hat der Vf. ein neues Verfahren zur Trinkwasserreinigung begründet, welches darin besteht, daß man das Trinkwasser genügend lange mit überschüssigem Calciumpermanganat behandelt, den Überschuß durch Fe zerstört und

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 941—943. — [2]) Daselbst 19, 588; vgl. JB. f. 1898, S. 363.

die abgeschiedenen Oxyde von Fe und Mg abfiltriert. Der empfindlichste Teil des Verfahrens, die Filtration, geschah anfangs durch Watte, später, als sich diese als ungeeignet erwies, mit Hilfe einer Filterpresse durch Papier, welches etwa alle acht Tage erneuert werden muß. Wird das Papier länger benutzt, so beobachtet man, daß das W., welches noch klar durch filtriert, einige Minuten danach gelb und später unter Abscheidung von Eisenoxyd trübe wird. Dies rührt daher, daß sich verdünnte Ferrocarbonatlsg. bildet, welche durch das Papier so lange zers. wird, bis die Cellulose mit Fe gesättigt (gebeizt) ist, daß nun die Ferrocarbonatlsg. das Filter unzers. passiert und später im Filtrat die Trübung veranlaßt. Zur Zerstörung des Permanganatüberschusses kann statt Fe auch Zinnfolie verwendet werden; die Entfärbung erfolgt damit in etwa 20 Min. *Tl.*

Ohlmüller und Fr. Prall. Die Behandlung des Trinkwassers mit Ozon[1]). — Die stark desinfizierende Wirkung des Ozons auf im W. verteilte Bakterien hat Ohlmüller[2]) schon früher festgestellt. Inzwischen sind über die Anwendung des Ozons zur Wassersterilisierung die Arbeiten folgender Autoren erschienen: van Ermenghem[3]), Calmette und Roux[4]), Weyl[5]), Erlwein[6]). Über die von Erlwein beschriebene Wassersterilisationsanlage haben die Vff. Versuche angestellt, welche die Zerstörung von im W. schon vorhandenen Cholera- und Typhuskeimen und von solchen, die ihm eigens vorher zugesetzt waren, durch Ozonisation beleuchten. Als Versuchsfl. wurden an Keimen und organischer Substanz reiches Spreewasser und Gemenge davon mit reinem Charlottenburger Leitungswasser (Tiefbrunnenwasser) verwendet. Mit Cholerakeimen infiziertes W. wurde ozonisiert und sechs bis zehn Proben davon zu je 90 bzw. 180 ccm dem Anreicherungsverfahren unterworfen; in diesen waren die Cholerabazillen vernichtet, während sie in dem nicht ozonisierten W. nachgewiesen werden konnten. Für die Versuche mit Typhusbazillen wurde das W. vor der Infektion durch Wasserdampf und das Innere des Turmes, in welchem die Ozonisierung stattfand, durch Ozon sterilisiert. Der Nachweis von nicht durch Ozon vernichteten Typhusbakterien geschah dabei in je 10 Proben von 100 ccm durch Anreicherung mit Bouillon bei Bruttemperatur, Anlegen von Agarplatten und Aussuchen der darauf entwickelten typhusähnlichen Kulturen, welche weiter nach den bekannten Verfahren auf ihre Identität geprüft wurden. Weitere Versuche, die in einem kleineren App. angestellt wurden, haben ergeben, daß das Ozonverfahren hinsichtlich der vernichtenden Wirkung auf Bakterien die Entfernung derselben durch zentrale Sandfiltration übertrifft. Die im W. aufgeschwemmten Cholera- und Typhusbakterien erwiesen sich nach dem Ozonisieren als abgetötet. In chemischer Beziehung findet durch das Ozonisieren nur eine Abnahme der Oxydierbarkeit und eine O-Zunahme des W. statt. Die Ozonaufnahme des W. bei diesem Verfahren ist technisch und hygienisch belanglos, weil das Ozon schnell in gewöhnlichen O übergeht, dagegen bewirkt sie eine Zerstörung der färbenden Substanzen. Auch

---

[1]) Arbb. Kais. Ges.-A. 18, 417—435. — [2]) Daselbst 8, 228 (1892). — [3]) Ann. Inst. Pasteur 9, 673 (1895). — [4]) Daselbst 13, 344 (1897). — [5]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. [2] 26, 16 (1899). — [6]) JB. f. Gasbel. 1901, S. 552.

hinsichtlich des Geschmacks und Geruchs wird das W. durch das Verfahren nicht beeinflußt. Die zur Ozonisierung anzuwendende Ozonmenge hängt von der Beschaffenheit des Rohwassers ab, da z. B. organische Stoffe Ozon absorbieren, welcher für die mikrobentötende Wirkung in Fortfall kommt. Das Zählen der Bakterienkeime geschah auf gewöhnlicher Nährgelatine und auf Gelatineagar mit Nährstoff Heyden. *Tl.*

H. J. van't Hoff. Die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon[1]). — Der Vf. beschreibt das Verfahren von Vosmaer Lebret, um Trinkwasser durch Ozon zu reinigen, welches in mehreren Städten Hollands eingeführt ist. 1. Die Ozonisierung der Luft erfolgt in Metallröhren durch Spannungen von 10000 Volt ohne Anwendung von Glas oder einem ähnlichen Dielektrikum und unter Vermeidung von Funken- oder Flammbogenentladungen. 2. Durch diesen Ozonapp. wird vorher durch $CaCl_2$ getrocknete Luft mit 40 Liter Geschwindigkeit pro Minute gesaugt, der Ozongehalt der Luft beträgt nachher 3,5 bis 5 mg im Liter. 3. Oberflächenwasser wird durch Kröhnkes Schnellfilter von den Hauptverunreinigungen befreit und mit der ozonisierten Luft zusammengebracht. 4. Durch diese Behandlung nimmt die organische Substanz des W. um 17 bis 76, ja sogar um 89 Proz. ihrer Menge ab. Nach einer neuen, vom Vf. ausgearbeiteten Methode wurden die bakteriologischen Untersuchungen ausgeführt, welche 27 bis 56 Proz. der genommenen Proben als steril erwiesen; die übrigen enthielten in 1 ccm 5 Keime als Maximum, 1 Keim als Durchschnitt, während das W. vor der Ozonisierung 200 bis 20000 Keime in 1 ccm enthielt. 5. Die Ozonisationskosten betragen $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pfennig pro cbm, ohne Installationskosten. *Tl.*

E. Sugg und A. J. J. Vandevelde. Über die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon[2]). — Unter Bezugnahme auf die Arbeit van't Hoffs (vgl. vorstehendes Referat) empfehlen die Vff. die Methode von Tindal zur Trinkwasserreinigung durch Ozon unter ausführlicher Angabe der nach dieser Methode erzielten Resultate. *Tl.*

Th. Weyl. Über die Anwendung des Ozons zur Reinigung von Trinkwasser[3]). — Vf. berichtet über die hygienische und wirtschaftliche Bedeutung der Darst. von keimfreiem Trinkwasser durch Ozon. *Tr.*

Schüder. Über das Hünemannsche Verfahren der Wasserdesinfektion nebst Bemerkungen über die bei der Prüfung derartiger Desinfektionsmittel anzuwendenden Untersuchungsmethoden[4]). — Vf. hat schon früher[5]) das Schumburgsche Verfahren[6]) nachgeprüft. Mit den gleichen Methoden hat er jetzt das Verfahren von Hünemann und Deiter[7]) zur Sterilisierung von Trinkwasser durch konz. Natriumhypochloritlsg. untersucht. Er benutzte mit Cholera-, Typhus- und Ruhrbazillen geimpftes unreines Spreewasser, Berliner Leitungswasser und Brunnenwasser. Sein Schlußurteil zusammengefaßt, ist: 1. Das Verfahren scheint den Keimgehalt auch von stark verunreinigtem und sehr

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 504—507. — [2]) Tijdschrift voor toegepaste Scheikunde en Hygiene 1902; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1225. — [3]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 12, 382—386. — [4]) Zeitschr. Hyg. 39, 379—403; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1374. — [5]) Zeitschr. Hyg. 37, 307 (1901). — [6]) Deutsche med. Wochenschr. 23, 145 (1897). — [7]) Daselbst 28, 391 (1901).

bakterienreichem W. erheblich herabzusetzen, teilweise es vielleicht völlig keimfrei zu machen. 2. Es vernichtet mit Sicherheit Cholerabazillen nur in Ausnahmefällen. 3. Typhusbazillen werden in einzelnen Fällen geschädigt, aber nicht sicher vernichtet. 4. Auch filtrierten Kulturaufschwemmungen von Cholera- und Typhusbazillen gegenüber ist das Verfahren unzuverlässig. 5. Ruhrbazillen, die nach den bisherigen Erfahrungen zu den leicht zu vernichtenden pathogenen Keimen gehören, werden nicht sicher vernichtet. 6. Das Hünemannsche Verfahren scheint namentlich gegenüber Typhuserregern, auf die es in erster Linie ankommt, im ganzen eine kräftigere keimschädigende Wirkung zu haben als das Schumburgsche Bromverfahren. — Um zu einwandfreien Resultaten zu gelangen, müssen nach Ansicht des Vfs. folgende Anforderungen an die Methode bei derartigen Untersuchungen gestellt werden: 1. Das bisherige Plattenverfahren (Agar, Gelatine) mit festen Nährböden ist nur dann brauchbar, wenn die Platten nicht steril bleiben, bzw. wenn sich auf ihnen die Versuchskeime wiederfinden. Zweckmäßig sind Platten mit wenigstens 10 ccm Untersuchungsmaterial oder auch mehrere solche. 2. Bleiben die Platten nicht steril, so kann aus der auf ihnen zur Entw. gekommenen Kolonienzahl nicht ohne weiteres auf die Menge der vernichteten Keime geschlossen werden; denn es können sich darunter auch viele nur geschädigte Keime befinden, die unter günstigeren Umständen noch entwickelungsfähig wären. Das wirkliche Reduktionsverhältnis ist also nicht zu ermitteln. 3. Bleiben die Platten mit festen Nährböden steril, so ist eine der Eigenart der betreffenden Versuchsbakterien entsprechende Anreicherungsmethode vor dem Plattenverfahren einzuschalten und hierzu möglichst die ganze Versuchsmenge — bei Untersuchungen größeren Stils wenigstens aber ein Quantum von mehreren Litern — anzuwenden. 4. Für Untersuchungen mit Choleravibrionen ist das Anreicherungsverfahren sehr leicht durchzuführen, denn man kann hier direkt die Cholerarotrk. ohne nachfolgendes Plattenverfahren benutzen, braucht also nicht steril zu arbeiten. Ein Kontrollversuch muß nur nachweisen, daß das benutzte W. keine Rotbildner von Anfang an enthielt. 5. Auch für Typhus- und Ruhrbazillen ist nach den Versuchen des Vfs. ein Anreicherungsverfahren leicht auszuführen, sowie man durch Sterilisation des zu den Versuchen dienenden W. andere Keime ausschließt. Bei nachfolgendem Plattenverfahren können die für einzelne Bakterienarten angegebenen besonderen Nährböden (vgl. Drigalski und Conradi[1]) Erleichterung bieten. Bei der Anreicherung ist es zweckmäßig, eine Verteilung der zum Versuch benötigten Wassermenge in mehrere kleine Kölbchen vorzunehmen, um ein genaueres Urteil über den Effekt der Desinfektion zu erlangen. 6. Jeder Versuch ist zu wiederholen. — Vf. vermutet, daß außer dem Hünemannschen Verfahren, welches einen großen Fortschritt bedeutet, auch die übrigen Verfahren der Trinkwasserdesinfektion durch Cl zunächst noch unzuverlässig in der sicheren Keimvernichtung sind und eine praktische Bedeutung erst durch eine Nachprüfung nach den erörterten Bedingungen erlangen können. Bisher haben aber alle Untersucher viel zu kleine Mengen infizierten und später desinfizierten W.

[1]) Zeitschr. Hyg. 39, 283.

benutzt, und viele haben ausschließlich mit festen Nährböden gearbeitet. *Tl.*

Schumburg. Das Wasserreinigungsverfahren mit Brom[1]). — Das früher vom Vf.[2]) veröffentlichte Verfahren ist von Schüder[3]) abfällig kritisiert worden. Vf. wendet sich gegen die Schüderschen Versuche und Schlußfolgerungen und hält namentlich dessen Forderung für undurchführbar, sämtliches zum Versuch verwendetes W. nach vollführter Sterilisation auf die Anwesenheit von vorher zugesetzten Krankheitskeimen zu untersuchen. Nach seiner Ansicht läßt sich das Plattenverfahren, z. B. zum Nachweis von Typhusbazillen, nicht vermeiden und dem Schüderschen seien enge Grenzen gezogen. *Tl.*

A. Pfuhl. Zu den Schüderschen Prüfungsversuchen des Bromverfahrens nach Schumburg[4]). — Das Schumburgsche Wasserreinigungsverfahren (vgl. auch das vorstehende Referat) versagt gegenüber Typhus- oder Cholerabazillen niemals, wenn es auf Wässer, welche durch Filtration mittels gehärteter Filter von Kulturaufschwemmungen fester Nährböden gereinigt sind, sowie auf flüssige Kulturen angewendet wird; derart sind aber die Verhältnisse in der Praxis. Schüder ist deshalb zu abweichenden Ergebnissen gelangt, weil er sich teils unfiltrierter, teils nur durch gewöhnliches Fließpapier filtrierter Versuchswässer bedient hat. Die Rotrk. allein ist kein sicheres Mittel, um über das Vorhandensein von lebenden Choleravibrionen einwandfrei zu entscheiden, weil Rotbildner nachträglich durch die bei diesen Versuchen nie ganz zu vermeidenden Verunreinigungen in die Kulturfl. gelangen können. Weil ferner auch thermophile Dauerformen zu berücksichtigen seien, sei ein gleichzeitiges Plattenverfahren unerläßlich. Die für die Prüfung der Keimtötungskraft eines Desinfektionsmittels von Schüder vorgeschlagene Aussaat größerer als bisher üblicher Mengen verdient Beachtung, wird aber niemals den Grundsatz für die allgemeine Praxis bilden. *Tl.*

Schüder. Entgegnung auf die Schumburgsche Arbeit: „Das Wasserreinigungsverfahren mit Brom“, und die Arbeit von A. Pfuhl: „Zu den Schüderschen Prüfungsversuchen des Bromverfahrens nach Schumburg“[5]). — Vf. widerlegt die einzelnen Einwände Schumburgs und Pfuhls (vgl. die beiden vorstehenden Referate). Auch in Tientsin habe man mit dem Bromverfahren so ungünstige Resultate erzielt, daß man auf das Abkochen oder Filtrieren des W. durch Berkefeldfilter zurückgekommen sei. *Tl.*

O. Rebuffat. Über die Reinigung von silicium- und magnesiumhaltigen Wässern[6]). — Die Versuche des Vfs. haben ergeben: In Si-, Mg- und Cl-haltigen Wässern wird durch die übliche Zers. der Bicarbonate das Mg nur zum geringen Teil, durch Kalk aber vollständig gefällt. Die vollständige Fällung des Si, welche nur in Ggw. einer bestimmten Menge freien Kalks gelingt, darf erst nach gänzlicher Ent-

---

[1]) Zeitschr. Hyg. **39**, 511—515; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1375. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. **23**, 145 (1897). — [3]) Zeitschr. Hyg. **37**, 307 (1901). — [4]) Daselbst **39**, 518—531; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1375. — [5]) Zeitschr. Hyg. **39**, 532—539; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1375. — [6]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 173—178.

fernung des Mg erfolgen. Danach muß eine gute Reinigung von Si- und Mg-haltigen Wässern in zwei Perioden geschehen, und zwar wird man das W. zunächst in der Kälte mit überschüssigem Kalk versetzen und es dann mit der zur Fällung des Kalküberschusses nötigen Menge Soda (oder billiger CO_2) behandeln. Bei der üblichen Bestimmung der Trockensubstanz bei 100 und bei 180° wirken größere Mengen SiO_2 störend, weil das Kieselsäurehydrat unter 180° den Hauptteil seines W. behält, dessen Betrag man aber nicht kennt, und weil andererseits die Alkalibicarbonate zwischen 100 und 180° CO_2 abgeben. *Tl.*

G. Oesten in Berlin. Verfahren zur Enteisenung von Grundwasser. [D. R.-P. Nr. 125395][1]). — Der *Sauerstoff* wird dem *Eisenwasser* nicht in gasförmigem Zustande, sondern bereits in W. gelöst zugeführt. Eine zweckmäßige Ausführungsform des Verfahrens wird beschrieben. *Gthr.*

J. Pfeifer. Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers[2]). — SiO_2 ist als Kesselsteinbildner nur in weichen Wässern anzusehen, da sie in harten Wässern mit Erdsalzen in kompakter Form und dadurch ohne Unzuträglichkeiten abgeschieden wird. In sehr weichen, kieselsäurereichen Speisewässern kann die SiO_2 durch gallertartige Ausscheidung der kieselsauren Salze zu voluminösen Ablagerungen führen, doch sind derartige Erscheinungen selten und können durch geringen Sodazusatz, auch zu ganz weichen Wässern, vermieden werden; in dem einzig beobachteten Falle enthielt der betreffende Kesselstein 44,98 Proz. SiO_2 (Reichardt[3]). Als anfressende Bestandteile gelten außer den im W. gelösten Gasen besonders Chlorverbb. und unter ihnen hauptsächlich $MgCl_2$, weil konz. Lsgg. davon bei höherer Temperatur teilweise in freie HCl und MgO zerfallen. Während nun beim Verdampfen von Speisewässern in offenen Gefäßen zunächst nur $CaCO_3$ und erst, wenn die vorhandene Kalkmenge zur Bindung aller CO_2 nicht ausreicht, auch $MgCO_3$ ausfällt, setzen sich beim Verdampfen unter Druck die ll. Mg-Salze mit den schwer l. Ca-Salzen zu schwer l. Mg-Verbb. und ll. Ca-Salze um, so daß also $MgCl_2$ nur dann korrodierend wirken kann, wenn die vorhandene Magnesia die äquivalente Ca-Menge übersteigt, was äußerst selten der Fall ist. Alkalichloride und in geringerem Maße auch die Nitrate und Sulfate begünstigen die Abrostung, doch kann ihnen diese Wirkung durch geringen Sodazusatz genommen werden. Die sehr verbreitete Annahme, daß die Soda selbst die Kesselbleche anzugreifen vermag, ist durchaus irrig. Die häufigste Ursache der Abrostungen bei vorher, jedenfalls aber mangelhaft gereinigten Wässern erklärt sich vermutlich aus dem Verhalten des $MgCO_3$, welches beim Kochen in CO_2 und basisches Magnesiumcarbonat zerfällt, was sowohl von dem in Lsg. befindlichen, als auch von dem als Kesselstein abgelagerten $MgCO_3$ gilt. Danach ergibt sich als Aufgabe der Wasserreinigung, möglichst alle CO_2 fix zu binden, Ca- und Mg-Salze vollkommen zu fällen. Nach eingehender Erörterung der Methoden zur Untersuchung eines W. auf seine wichtigsten Bestandteile, welche zur Beurteilung desselben auf seine Eignung als Speisewasser erforderlich sind, stellt der Vf. für die Wasserreinigung den Grundsatz auf, daß

[1]) Patentbl. 23, 124. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 193—207. — [3]) Chemikerzeit. 20, 65.

man auf jedes Mol. jeder doppelkohlensauren Verb. 1 Mol. CaO, ferner auf jedes Mol. MgO ein weiteres Mol. CaO dem W. zuzusetzen hat; außerdem muß auf jedes Mol. der die permanente Härte verursachenden Verbb. je 1 Mol. Na_2CO_3, und endlich müssen zur Korrektur der durch die doppelkohlensauren Salze bedingten temporären Härte für jeden Grad 10 mg CaO zugefügt werden. Daraus ergeben sich für die Zusätze bei der Wasserreinigung folgende beiden Formeln: 1. $CaO = 10\,H_t + 1{,}4\,MgO$; und 2. $Na_2CO_3 = 18{,}9\,H_p$, worin CaO, MgO und Na_2CO_3 Milligramme pro Liter, H_t die temporäre und H_p die permanente Härte in deutschen Graden bedeuten. Die Härtebestimmung des W. geschieht nach Wartha folgendermaßen: 100 ccm W. werden mit Alizarin als Indicator versetzt und kochend mit $^1/_{10}$ n-HCl bis zum Farbenumschlag von Zwiebelrot in Gelb titriert. Die Zahl der verbrauchten ccm Säure gibt die „Alkalinität" des W. an, und mit 2,8 multipliziert, die temporäre Härte in deutschen Graden. Das so neutralisierte W. wird mit einem Überschuß gleicher Teile $^1/_{10}$ n-NaOH und $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3 versetzt, aufgekocht, nach dem Abkühlen auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert und in 100 ccm davon das überschüssige Alkali durch Titration mit $^1/_{10}$ n-HCl und Methylorange als Indicator ermittelt. Die verbrauchten ccm der Alkalimenge, auf 200 ccm bezogen, mit 2,8 multipliziert, ergeben die Gesamthärte in deutschen Graden; Gesamthärte minus temporäre Härte gibt die permanente Härte, welche, wenn man sie als gleich der Härte des andauernd gekochten W. bestimmen wollte, zu unbedingt falschen Zahlen führt, da die Löslichkeit des $MgCO_3$ mit der Temperatur bedeutend wechselt. Zur Bestimmung der Magnesia werden 100 ccm Wasser unter Zusatz von Alizarin mit $^1/_{10}$ n-HCl kochend titriert, das nunmehr CO_2-freie W. mit ausgekochtem destillierten W. in einen 200 ccm-Kolben gespült, überschüssiges gemessenes Kalkwasser zugesetzt, auf 5 ccm über die Marke aufgefüllt, geschüttelt, abgekühlt, filtriert und in 100 ccm des Filtrats der überschüssige Kalk zurücktitriert; jedem ccm der $^1/_{10}$ n-Kalklsg. entsprechen 2,0 mg MgO. Diese Bestimmungen geben bei Ggw. von genügend überschüssigem Fällungsmittel befriedigende Resultate, in je 1 Liter der gesammelten Filtrate wurden nach dem Eindampfen der Lsgg. nur noch 1,8 mg CaO und 1,6 mg MgO gefunden, was einer Härte von 0,4 deutschen Graden entspricht. Nicht so genau fällt das Resultat nach dem ebenfalls beschriebenen Verfahren, alle Bestimmungen in einer einzigen Operation auszuführen, aus. Die Versuche über den Einfluß der freien CO_2 auf die Ergebnisse der Wasserreinigung haben ergeben, daß CO_2-reiche Wässer die Resultate stark beeinflussen, so daß bei ihnen die Bestimmung der CO_2 an Ort und Stelle geschehen muß. Reines CO_2-freies W. löst im Liter 0,1176 g $MgCO_3$, während W., welches Magnesiumdicarbonat enthält, ein beträchtlich größeres Lösungsvermögen dafür besitzt. Von einer solchen Lsg. wird Phenolphtaleïn gerötet, so daß eine solche Rötung bei weitem keinen Anhaltspunkt für genügende Reinigung oder überschüssige Zusätze bietet. Weitere Versuche des Vfs. zeigen — im Gegensatz zu der bisher verbreiteten Anschauung —, daß es auch auf kaltem Wege gelingt, die Reinigung der Wässer fast ebenso gut zu bewerkstelligen, wie durch Anwendung erhöhter Temperatur. Beispiele aus der Praxis über die Wirkungen von Wasserreinigern sind angeführt. *Tl.*

W. Meyerhoffer. Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen [1]. — Nach einer knappen, aber klaren Einleitung über den osmotischen Druck, die Methoden zu seiner Bestimmung und über die Ionentheorie geht Vf. zunächst auf die rationelle Wiedergabe der Analysenergebnisse von Mineralwässern ein und erläutert die Gründe, welche es geboten erscheinen lassen, diese Resultate nach Ionen anzugeben, obgleich auch dieses Verfahren nicht gänzlich frei von Willkürlichkeit ist, da die Salze je nach der Konz. der Lsg. in dieser in mehr oder minder beträchtlichem Maße in undissoziiertem Zustande vorhanden sind. Eine genaue osmotische Analyse, bei welcher die elektrolytische und hydrolytische Dissoziation, sowie die Verteilung der undissoziierten Salze quantitativ festgestellt ist, scheitert vorläufig noch an der komplizierten Zus. der Mineralwässer. Bei der Erörterung der Heilwirkung der Quellen wird auf den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck der verschiedenen Mineralwässer und der Dauer ihres Verweilens im Magen und auf die daraus sich ergebenden Folgerungen hingewiesen. Mineralwässer von geringerem osmotischen Druck als dem des Blutes (hypotonische) verweilen kürzer im Magen als isotonische und hypertonisehe. Schließlich werden einige Gründe, wie z. B. Anwesenheit von Katalysatoren in nicht nachweisbarer Menge in den natürlichen Wässern, erörtert, welche die Möglichkeit bieten, einen Unterschied in der Heilwirkung zwischen natürlich vorkommenden und künstlich hergestellten Mineralwässern von gleicher Zus. wissenschaftlich plausibel erscheinen zu lassen. *Kp.*

L. Grünhut. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Mineralquellen [2]. — v. Than hat schon 1865 die Forderung aufgestellt, die Ergebnisse der Wasseranalyse nicht mehr auf bestimmte Salze umzurechnen, sondern im Analysenbericht nur das direkte Ergebnis der analytischen Versuche zum Ausdruck zu bringen, es also in Ionenform zu schreiben, eine Forderung, welche nach der heutigen Entw. der Ionentheorie immer mehr berechtigt erscheint. Aber erst Koeppe hat 1898 in dieser Hinsicht systematische Untersuchungen über die Gefrierpunktserniedrigungen und elektrische Leitfähigkeit an Mineralquellen angestellt. Hierbei fand er, daß bei CO_2-freiem Mineralwasser die aus dem Gefrierpunkt berechnete Konz., in Molen pro Liter W. ausgedrückt, größer war als die aus der chemischen Analyse berechnete, und nahm nun zur Erklärung dieses Befundes die Hypothese an, daß in einigen Mineralquellen noch Stoffe vorhanden sind, welche durch die übliche chemische Analyse nicht mit bestimmt werden. Nach den Erörterungen des Vfs. erscheint aber diese Hypothese als sehr unwahrscheinlich, wenn er auch bei der Untersuchung des Rhenser Sprudels auf Grund von Bestimmungen seines Dissoziationsgrades zu ähnlichen Resultaten gelangte. Nach seiner Ansicht erklärt sich die überschüssig gefundene Molenzahl eines CO_2-freien Mineralwassers aus einer hydrolytischen Abspaltung von Hydroxylionen aus dem W., wozu allerdings nötig wäre, daß die Hydrolyse der Carbonate in Ggw. anderer Salze eine erheblich weitgehendere sein müßte, als es bisher in Lsgg. reiner Carbonate ohne fremde Bestandteile beobachtet worden ist. *Tl.*

---

[1] Vortrag, Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Karlsbad 1902, Sep.-Abdr. vom Vf., 32 Seiten. — [2] Zeitschr. angew. Chem. 15, 643—650.

Max Roloff. Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen[1]). — Die Arbeit ist eine starke, ironische Kritik der Veröffentlichungen Koeppes über die physikalische Analyse des Liebensteiner Stahlwassers und des Selterssprudels Auguste Viktoria, sowie der Arbeiten von Kionka über den Oberbrunnen in Bad Salzbrunn und weiter der Folgerungen, welche Hintz und Grünhut aus diesen Analysen, sowie ihren eigenen Untersuchungen des Rhenser Sprudels ziehen. Der Vf. bekämpft namentlich die Art und Weise, in welcher der Brunnenarzt Axel Winkler Koeppes Behauptungen zur Empfehlung natürlicher Mineralwässer auszunutzen versucht. Durch eingehende eigene Versuche und Berechnungen weist der Vf. in allen den erwähnten Arbeiten Fehler nach, welche die Schlußfolgerungen der erwähnten Autoren illusorisch machen. Die physikalische Analyse des W., welche die genannten Autoren fordern, könne bei weitem nicht das leisten, was die chemische bisher geleistet hat, dagegen seien die Gefahren groß, welche sie durch falsche Beurteilung ihrer Ergebnisse mit sich brächte, wie es die Arbeiten Koeppes und der anderen deutlich beweisen. Die physikalische Chemie sei auf dem besten Wege, zur „Schutzheiligen der Mineralquellenreklame“ zu werden. *Tl.*

Ferencz Jüttner. Kritisches zur physikalisch-chemischen Untersuchung der Mineralwässer[2]). — Koeppe hat durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit das Verhältnis der undissoziierten zu den dissoziierten Bestandteilen eines Mineralwassers zu ermitteln versucht (vgl. die vorstehenden Referate). Dagegen ist an die Ungenauigkeit der üblichen Methode der Gefrierpunktsbestimmung zu erinnern. Der chemischen Analyse vermag die physikalisch-chemische Untersuchung nichts hinzuzufügen, was wir nicht schon aus den bekannten Dissoziationsverhältnissen der betreffenden Stoffe wissen. Beim Mangel einer Analyse kann durch die Gefrierpunktserniedrigung ungefähr auf die Konz. in Moll., durch Leitfähigkeit ungefähr auf die in Ionen geschlossen werden. In bezug auf die freie, halb und ganz gebundene CO_2 in Mineralwässern hat Koeppe falsche Annahmen gemacht. Das Gleichgewicht zwischen CO_2, sauren und neutralen Carbonaten wird vom Vf. im Anschluß an die Untersuchungen von Bodländer[3]) erörtert. *Tl.*

Alexander v. Kalecsinsky. Über die ungarischen warmen und heißen Kochsalzseen als natürliche Wärmeakkumulatoren, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen und Wärmeakkumulatoren[4]). — Bei Szovata im Westen des Komitats Maros-Tarda liegt ein 2 Stdn. im Umfang messender, von kleinen Bächen durchzogener Salzrücken mit 30 bis 50 m hohen Salzfelsen, starken Salzquellen und einer größeren Anzahl von Salzseen. Die größten davon sind: der Medve See, der Mogyoroser See und der Schwarze See. Diese Seen, welche eine mehr oder minder konz. NaCl-Lsg. und untergeordnet noch K, Mg, Ca und Fe in Form von Chloriden, Carbonaten, Sulfaten enthalten, liegen in

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 964—971, 994—1004; vgl. auch das vorstehende Referat von Grünhut. — [2]) Deutsche med. Wochenschr. 1902, Nr. 2; Ref. Chem. Centr. 73, I, 681. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 35, 23; vgl. JB. f. 1900, S. 390. — [4]) Ann. Phys. [4] 7, 408—416.

einer absoluten Höhe von etwa 520 m und suchen auf dem Kontinent ihres Gleichen, sowohl bezüglich ihrer Ausdehnung und Konz., als auch dadurch, daß sie zwischen zwei kälteren Wasserschichten warmes bis heißes W. einschließen. Die Wassertemperatur an der Oberfläche stimmt mit der Lufttemperatur überein, sie steigt in der Tiefe und erreicht beim Medve See in einer Tiefe von 1,32 m ihr Maximum von 55 bis 70°, um noch tiefer wieder stufenweise zu fallen. Thermalquellen sind nicht die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung; trotz der Abzapfung eines solchen kleinen Sees konnte keine entdeckt werden und außerdem sprechen die zu verschiedenen Jahreszeiten ausgeführten Temperaturmessungen dagegen. Ebensowenig läßt sich die auffallende Erwärmung, als durch Oxydation von organischen Substanzen entstanden, erklären, da nirgends Verbrennungsprodd. wie CO_2 usw. entweichen und die konservierende Wirkung der Sole auf Tier- und Pflanzenreste erwiesen ist. Da nun die Erwärmung im Frühjahr und Herbst intensiver ist als im Sommer, und bei klarem, beständigem Wetter die Temperatur aller Schichten täglich um etwa 1° steigt, so scheint die Sonne die Urheberin dieser ungewöhnlichen Erwärmung zu sein. Aus Temperaturmessungen, welche der Vf. an kleinen, von ihm künstlich angelegten Teichen ausgeführt hat, die teils mit Süßwasser, teils mit 26 proz. Salzwasser, teils mit von Süßwasser überschichteter konz. Salzlauge gefüllt waren, geht hervor, daß zur Erwärmung der Seen außer der Sonne eine auf der konz. Salzlsg. schwimmende Süßwasser- oder schwach salzige Wasserschicht die wesentliche Bedingung bildet; sie ist Vermittlerin und dient zugleich zum Schutz; es zeigte sich ferner, daß die Temperatur unten um so höher steigt, je größer die spez. Gewichtsdifferenz beider Fll. ist. Nimmt das obere Süßwasser an Mächtigkeit zu, so ist die Maximaltemperatur der mittleren Schicht niedriger (Mogyoroser See), übersteigt die Mächtigkeit 2 m, so findet fast keine Erwärmung der mittleren Schicht statt (Schwarzer See), und der See erwärmt sich, wie andere bekannte Seen. Da die Wärmeleitung von Fll. äußerst geringfügig ist und die Wärme sich in ihnen durch Strömung nicht gut ausbreiten kann, so speichert sie sich auf und die Fll. können an den betreffenden Stellen sehr hohe Temperaturen annehmen. Dies läßt sich auch rechnerisch nachweisen, und es ergibt sich, daß, je konz. das Salzwasser im Vergleich zu der auf ihr schwimmenden Süßwasserschicht ist, um so wärmer, hauptsächlich durch Absorption, die mittlere Wasserschicht wird, und es scheint dies der Grund dafür zu sein, daß die Maximaltemperatur dort — bei 1,32 m Tiefe — liegt, wo das spez. Gew., der Prozentgehalt der Salzlsg., am größten und die spez. Wärme am geringsten ist. Danach können die ungarischen Salzseen als natürliche Wärmeakkumulatoren betrachtet werden, und andere von der Sonne beschienene Salzseen bzw. Salzlsgg. können durch vorsichtige Überschichtung mit Süßwasser zu solchen eingerichtet werden. *Tl.*

W. W. Fisher. Alkalische Wässer aus dem unteren grünen Sandstein [1]). — Ähnlich wie Kalkstein [2]) liefert auch der grüne Sandstein beim Anbohren an solchen Stellen, wo er durch starke Tonlager vor andauernder Auslaugung geschützt ist, ein an Alkalien auffallend reiches

[1]) Analyst 27, 212—219. — [2]) Daselbst 26, 202; vgl. JB. f. 1901, S. 222.

Wasser. Die Alkalien sind darin als NaCl, Na_2SO_4 und Na_2CO_3 enthalten. Folgende Tabelle zeigt die Zus. der Wässer an verschiedenen Orten (in Grains per Gallon):

	Warborough	Newington	Stadhampton	Near Thame	Wheatfield	Cheddington
NaCl . . .	314,25	244,7	79,3	19,94	15,92	3,13
Na_2SO_4 . .	171,14	133,8	—	7,45	8,05	3,38
Na_2CO_3 . .	—	—	—	45,30	48,22	2,48
$MgSO_4$ . .	8,20	17,48	—	—	—	—
$MgCO_3$ . .	9,19	—	—	1,05	1,07	3,22
$CaCO_3$ . . .	—	15,98	—	1,50	2,50	11,25
$CaSO_4$ . . .	42,50	2,07	—	—	—	—

Die Arbeit ist durch eine Kartenskizze und durch Gegendprofile erläutert. *Tl.*

John Walter Leather. Einige außerordentlich salzreiche indische Quellwässer [1]). — Der Vf. hat die Ergebnisse der Untersuchung über die Zus. einiger ungewöhnlich salzreicher Quellwässer aus dem Muttradistrikt in Indien in zwei größeren Tabellen zusammengestellt. Die Wässer enthalten NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2CO_3, $MgCO_3$, $CaCO_3$ und CaN_2O_6 in Gesamtmengen von 124,72 bis 1997,98 Tln. auf 100000 Tle. W., und zwar besteht fast die Hälfte davon aus NaCl. Diese Wässer sind insofern von landwirtschaftlichem Interesse, als sie teilweise zur Bewässerung der Felder dienen. Sie geben so einen Anhalt zur Beurteilung der Frage, bis zu welcher Salzkonz. Wässer im allgemeinen dem Gedeihen der Pflanzen unschädlich sind. Da der Boden durchlässig ist und die Drainagenverhältnisse gut sind, findet hier keine Salzanhäufung in der oberen Bodenschicht statt. Wenn auch eine scharfe Grenze nicht angegeben werden kann, so geht doch aus den vorliegenden Verhältnissen hervor, daß ein Quellwasser bis zu 0,5 Proz. Salzgehalt im allgemeinen gut zur Bewässerung verwendet werden kann und daß ein Boden mit 0,1 Proz. Salzgehalt nur dann fruchtbar ist, wenn der Wasserersatz während der ganzen Jahreszeit ein regelmäßiger bleibt. *Tl.*

Paul Léon Hulin in Paris. Verfahren zur Herstellung wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung aus Natriumsuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 132090] [2]). — *Natriumsuperoxyd* wird in wäss. *HF* gelöst, das *NaF* durch Fluoraluminium ausgeschieden. Man kann auch *Aluminiumhydroxyd* auf die mit HF versetzte Lsg. von Natriumsuperoxyd einwirken lassen, oder letzteres in eine Lsg. von *Fluoraluminiumfluorwasserstoffsäure* eintragen, wobei ein Teil dieser Verb. durch Fluoraluminium und HF ersetzt werden kann. Das nach dem HF-Zusatz in der neutralen Lsg. verbliebene NaF scheidet man durch HF ab und sättigt die überschüssige HF mit Aluminiumhydroxyd. Das noch in Lsg. befindliche NaF läßt sich durch l. Al-Salze entfernen. Endlich kann zum Schluß Baryt- oder Salzwasser zugesetzt werden, um etwaige überschüssige Reagenzien abzuscheiden. Neben einer wäss. H_2O_2-Lsg. wird nach vorstehendem Verfahren auch *Kryolith* gewonnen. *Gthr.*

---

[1]) Chem. Soc. J. **81**, 887—892. — [2]) Patentbl. **23**, 1048.

Charles A. Fawsitt. Wasserstoffsuperoxyd, seine Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen [1]). — Der Vf. bespricht folgende Fragen in bezug auf ihre technische Bedeutung: Peroxyde, die zur Darst. von H_2O_2 Verwendung finden, Gewinnung von BaO_2 aus $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$. Gelöschtes und gefälltes Baryumperoxyd. Die verwendbaren Säuren. Herstellung von H_2O_2. Ausbeute an H_2O_2. Verwendbarkeit von H_2SO_4 und Phosphorsäure. Vergrößerung des App., geeignete Konz., Herstellungskosten und Anforderungen an H_2O_2, Stabilität desselben, Zers. durch Licht, Anwendung des H_2O_2 zum Bleichen von Wolle, Seide, Stroh, Knochen, Elfenbein, Federn und Haaren. Bestimmung der Säure im H_2O_2. Feste Bestandteile. Darst. von festem H_2O_2 durch Dest. unter vermindertem Druck und durch Fällung mit Ag_2SO_4. Unbeständigkeit des H_2O_2. Die Reizwirkung des H_2O_2 ist mehr seinem Gehalt an Säure zuzuschreiben. *Tl.*

Wilhelm Staedel. Über kristallisiertes Hydroperoxyd [2]). — Die Firma E. Merck, Darmstadt, stellt jetzt 95 bis 96 %iges H_2O_2 her, welches in einer Kältemischung bis — 20° flüssig bleibt, in Methylchlorid fest wird und in Ä.-CO_2 zu einer harten Masse erstarrt. Bringt man eine Spur dieser erstarrten Masse in die auf — 8 bis — 10° abgekühlte Fl., so schießen sofort prachtvolle, säulenförmige, wasserhelle Kristalle an, die bald die ganze Fl. erfüllen. Gießt man die Mutterlauge ab, läßt die Kristalle schmelzen und nochmals sich bilden, so erhält man wasserfreies H_2O_2. Analysen ergaben 100 Proz. H_2O_2. Smp. — 2°, vielleicht noch etwas höher. H_2O_2 wird durch Platinmohr oder MnO_2 explosionsartig zers. Mischungen von Kohle- oder Mg-Pulver mit Spuren von MnO_2 in wasserfreies oder auch 90 bis 95 %iges H_2O_2 gebracht, werden sofort entzündet. Mit fein verteiltem Fe, sogar mit Ferrum reductum, reagiert H_2O_2 nicht, die Fl. wird vom Fe einfach aufgesaugt. Bringt man aber jetzt eine Spur MnO_2 hinzu, so entzündet sich das Fe und verbrennt unter Funkensprühen. Bleistaub entzündet sich sofort. Einige Tropfen H_2O_2 auf Wolle oder sogar auf einen feuchten Schwamm gebracht, bewirken fast momentane Entflammung. Mit Schwefelsäuremonohydrat läßt sich das wasserfreie H_2O_2 bei niedriger Temperatur mischen, wird die äußere Kühlung ungenügend, so entweichen aus dem Gemisch Ströme sehr ozonreichen Sauerstoffs. Die empfindlichste Probe ist die mit Titanschwefelsäure, welche die Erkennung des H_2O_2 noch in einer Verdünnung von 1 : 1800000 gestattet, sie behält ihre Farbenintensität noch nach vielen Tagen unverändert; die Prüfung mit Cerosulfat und NH_3 dürfte schon bei einer Verdünnung von 1 : 180000 ihre Grenze erreichen. H_2O_2 bildet mit Salzen kristallisierende Verbb., mit konz. $CdCl_2$-Lsg. bildet ein 90 bis 95 %iges H_2O_2 sofort einen Brei seideglänzender Blättchen, welche nach dem Trocknen recht beständig sind und gegen 23 Proz. H_2O_2 enthalten. — Das wasserfreie H_2O_2 scheint gut transportfähig zu sein. *Tl.*

Harry C. Jones, James Barnes and Edward G. Hyde. Die Gefrierpunktserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd [3]). — Es gelang nicht, die Leitfähigkeit einer wäss. Lsg. von H_2O_2 direkt zu

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 229—237; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 797. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 642—643. — [3]) Amer. Chem. J. **27**, 22—31.

bestimmen, weil kein Elektrodenmaterial gefunden werden konnte, durch welches das H_2O_2 nicht zersetzt wird. Um eventuell auf anderem Wege die Frage zu entscheiden, ob H_2O_2 ein größeres Dissoziationsvermögen als W. besitzt, haben die Vff. vergleichende Untersuchungen über den Einfluß, den KCl, KNO_3 und $NaNO_3$ auf den Gefrierpunkt von wäss. H_2O_2-Lsgg. verschiedener Konz. und von W. ausüben, angestellt. Es ergab sich, daß der Gefrierpunkt der H_2O_2-Lsgg. durch diese Salze immer weniger erniedrigt wird als der des W.; am größten ist die Differenz bei Anwendung von KNO_3. Diese Erscheinungen können entweder durch ein größeres Dissoziationsvermögen des H_2O_2 bedingt sein, oder dadurch, daß H_2O_2 auf undissoziierte Moll. der Salze polymerisierend einwirkt. Die große Differenz bei Anwendung von KNO_3 macht vielleicht sogar die Bildung einer Verb. von KNO_3 mit H_2O_2 wahrscheinlich (vgl. nachstehendes Ref.). *Tl.*

Harry C. Jones und Charles G. Carroll. Die Gefrierpunktserniedrigung von wässerigem Wasserstoffsuperoxyd durch gewisse Salze und Säuren[1]. — Jones, Barnes und Hyde (vgl. vorstehendes Ref.) haben gefunden, daß Salze den Gefrierpunkt des H_2O_2 weniger erniedrigen, als den des W. Die Ergebnisse einer Nachprüfung stimmen mit den besonders auffallenden Resultaten bei Anwendung von KCl und KNO_3 überein, und ein gleicher Einfluß konnte bei Anwendung von Ammoniumsulfat neu festgestellt werden. Diese und die von Tanatar[2]) gemachten Beobachtungen sprechen für die Existenz einer Verb. zwischen den Moll. des H_2O_2 und denen der betreffenden Salze. Bredig[3]) und Calvert[4]) haben aus analogen Erscheinungen bei der Einw. von Basen auf H_2O_2 geschlossen, daß letzterem der Charakter einer schwachen Säure zukommt. Versuche der Vff., welche auf Säuren, zunächst auf H_2SO_4 und Oxalsäure, ausgedehnt wurden, haben ergeben, daß hierbei die Gefrierpunktserniedrigung von wäss. H_2O_2 erheblich mehr vergrößert wird als die von W., wonach die Säuren durch H_2O_2 stärker dissoziiert zu werden scheinen als durch W. Weitere Untersuchungen sind erforderlich. *Tl.*

George E. Hosch. Ergänzende Notiz zu „Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd“ [5]). — Der Vf. hat früher [6]) eine Methode zur Bestimmung der Stärke von H_2O_2-Lsgg. mittels des Schrötterschen Alkalimeters beschrieben. Nach neueren Versuchen eignet sich dazu besser die von Shepard modifizierte Form des Geisslerschen CO_2-Bestimmungsapp., namentlich, wenn es sich um eine Reihe von Bestimmungen handelt. Man erhält mit diesem App. bessere Resultate. — Anstatt $KMnO_4$ kann eine filtrierte, gesättigte Chlorkalklsg. verwendet werden, doch muß dann die verd. H_2SO_4 in der Kugel durch schwache Natronlauge ersetzt werden. — Die genauesten Resultate erhält man, wenn zur Zers. des H_2O_2 eine filtrierte, gesättigte Lsg. von Bleiacetat verwendet wird; man zers. zweckmäßig

---

[1]) Amer. Chem. J. 28, 284—291. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 255; vgl. JB. f. 1901, S. 228. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 622; vgl. JB. f. 1901, S. 227. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 38, 513; vgl. JB. f. 1901, S. 227. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 479. — [6]) Daselbst 23, 923; vgl. JB. f. 1901, S. 230.

5 ccm der H_2O_2-Lsg. — **Folgende Zahlen geben einen Anhalt für die Genauigkeit der einzelnen Methoden:**

	Zersetzung geschieht durch			Volumetrische Bestimmung $KMnO_4$
	Bleiacetat	Ca(ClO)Cl	$KMnO_4$	
1. H_2O_2 Medizinische Probe mit 0,05 Proz. freier Säure (HCl)	3,01	2,95	3,30	—
	2,98	2,99	2,86	—
	2,99	3,00	3,11	—
	2,99	2,98	3,09	3,01
2. H_2O_2 Handelsprobe mit 0,91 Proz. freier Säure (H_2SO_4)	1,01	0,93	1,07	—
	1,05	1,03	1,09	—
	1,03	0,98	1,08	1,05

Tl.

Tarbouriech. Über die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxd[1]). — Die bisher üblichen Methoden zur volumetrischen Bestimmung von H_2O_2 mit Hilfe von MnO_2 sind schwer ausführbar, wenn die erforderlichen Meßapp. nicht zur Verfügung stehen. Der Vf. empfiehlt daher die Zers. des H_2O_2 nach dem Verfahren von Sonnerat in einem Esbachschen Ureometer zu bewirken. Man fügt mit Hilfe der Pipette ein bekanntes Vol. der zu bestimmenden H_2O_2-Lsg. in das Ureometer ein, und zwar je nach der Frische des H_2O_2 0,6 bis 0,8 oder 1 bis 2 ccm, fügt etwa 1 ccm 30%ige Natronlauge und fein gepulvertes MnO_2 hinzu. Aus der entwickelten O-Menge, deren Vol. am Ureometer abgelesen wird, läßt sich mit Hilfe der vom Vf. ausgearbeiteten Tabelle der Gehalt an H_2O_2 berechnen. *Tl.*

R. F. D'Arcy. Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Licht und die entladende Wirkung dieser Zersetzung[2]). — Der Vf. glaubt, daß die in der Luft enthaltenen Ionen, welche die Entladung negativ geladener Körper verursachen, von der Zers. des elektrisch neutralen H_2O_2 herrühren, welches in positiv geladenes W. und negativ geladenen O zerfallen ist. Nach Wilson bildet sich H_2O_2 in Form ungeladener Tröpfchen durch Einw. von ultraviolettem Licht auf feuchten O. Der Vf. zeigt, daß die Zers. von H_2O_2-Lsgg. unter gleichen Bedingungen im Licht stärker ist, als im Dunkeln. Während der Zers. vermag eine Oberfläche von H_2O_2 negative Ladungen stärker zu zerstreuen als eine Oberfläche von H_2O. Ein Einfluß auf die Zerstreuung positiver Ladungen tritt nicht hervor. *Tl.*

H. Kastle und Mary E. Clarke. Über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen[3]). — Hierüber ist schon berichtet worden[4]). *Tl.*

P. G. Melikow. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Salze[5]). — Vf. gruppiert die Resultate, welche beim Studium der Einw. von H_2O_2 auf verschiedene Salze erhalten wurden. Die erhaltenen Verbb.

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 15, 422—427. — [2]) Phil. Mag. [6] 3, 42—52; Ref. Chem. Centr. 73, I, 295. — [3]) Amer. Chem. J. 26, 518—526. — [4]) JB. f. 1901, S. 229. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 207—210.

können in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Verbb. der Übersäuren mit Metalloxydhydraten; 2. Verbb. der gewöhnlichen Säuren mit Metallsuperoxyden; 3. Verbb. von Übersäuren mit Metallsuperoxyden. Er gelangt zu folgenden Schlüssen: I. Übersäuren entstehen bei Einw. von H_2O_2 auf Elemente der geraden Reihen des periodischen Systems, während die Elemente der ungeraden Reihen sehr unbeständige Superoxyde bilden. Je höher das Atomgewicht, desto größer ist die Fähigkeit, Übersäuren zu bilden. II. Von den typischen Elementen liefert bei Einw. von H_2O_2 nur *B* eine Übersäure, als Element, das gleichzeitig saure und basische Eigenschaften besitzt. III. Die typischen Elemente mit sauren Eigenschaften (*C*, *S*) können Übersäuren nur bei der Elektrolyse der Salze bilden. *Lw.*

G. J. Petrenko. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phosphate [1]). — Vf. führte zuerst das Na_2HPO_4 durch Überschuß von NaOH in Na_3PO_4 über, löste dann dieses Salz in 11%iger H_2O_2-Lsg. und fällte die Lsg. mit A. Es scheidet sich ein Salz ab, das im lufttrockenen Zustande der Zus. $Na_3PO_6 + 6\frac{1}{2}H_2O$ entspricht. Durch H_2O wird aus ihm H_2O_2 abgeschieden, es ist daher anzunehmen, daß es die Struktur

$$\left.\begin{matrix} NaO_2 \\ NaO_2 \\ NaO \end{matrix}\right\rangle PO + 6\tfrac{1}{2}H_2O$$

besitzt. Analog wurde aus $(NH_4)_2HPO_4$ eine Verb. erhalten, deren Struktur der Formel:

$$3\left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O_2 \\ NH_4O \end{matrix}\right\rangle PO + \left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O \\ NH_4O \end{matrix}\right\rangle PO + \left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\rangle PO + 12H_2O,$$

entspricht. Dieses Salz verliert O und NH_3 und geht nach einer Woche in die einfachere Verb.

$$\left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O_2 \\ NH_4O \end{matrix}\right\rangle PO + \left.\begin{matrix} NH_4O_2 \\ NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\rangle PO + 3H_2O$$

über. Vf. zieht aus diesen Resultaten folgende Schlüsse: 1. H_3PO_4 geht bei Einw. von H_2O_2 nicht in eine Überphosphorsäure über; 2. Die H_3PO_4 gibt mit Metallsuperoxyden salzartige Verbb., in denen die Base durch einen Metallsuperoxydrest ersetzt ist. *Lw.*

G. J. Petrenko. Das Verhältnis von Wasserstoffsuperoxyd zu Na_3AsO_4 [2]). — Nachdem Vf. die Einw. von H_2O_2 auf Phosphate untersucht hatte, studierte er die Rk. zwischen H_2O_2 und Na_3AsO_4, indem er genau wie früher verfuhr. Er erhielt eine Verb. der Zus. $Na_9As_3O_7 + 21H_2O$, die beim Auflösen in W. in H_2O_2 und Na_3AsO_7 zerfiel. Das Salz kann entweder als Verb. vom *Na*-Superoxyd mit H_3AsO_4 aufgefaßt werden von der Formel:

$$2\left.\begin{matrix} NaO_2 \\ NaO_2 \\ NaO \end{matrix}\right\rangle AsO + \left.\begin{matrix} NaO_2 \\ NaO \\ NaO \end{matrix}\right\rangle AsO + 21H_2O,$$

oder als ein Hydrat, in welchem $5H_2O$ durch $5H_2O_2$ ersetzt sind, d. h. $(3Na_3AsO_4 + 5H_2O_2) + 16H_2O$. *Lw.*

P. Kasanetzky. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Carbonate [3]). — Beim Auflösen von $(NH_4)_2CO_3$ in 20%iger H_2O_2-Lsg., Zusetzen

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 204—207. — [2]) Daselbst, S. 391—392. — [3]) Daselbst, S. 202—204.

von NH_4OH zur mit Eis gekühlten Lsg. und Ausfällen mit abgekühltem A. erhielt Vf. ein Salz, das lufttrocken rhombische Kristalle darstellt und beim Auflösen in W. in H_2O_2 und $(NH_4)_2CO_3$ zerfällt. Die Analyse lieferte Resultate, welche auf die Formel $\begin{matrix} NH_4.O.O \\ NH_4.O \end{matrix}{>}C{=}O + 2H_2O$ stimmten. Vf. gelangt dabei zum Schluß, daß bei der Einw. von H_2O_2 auf Na- oder NH_4-Carbonat Verbb. entstehen, in denen ein *H* der *HO*-Gruppe der CO_3H_2 durch einen Rest vom *Na*- oder NH_4-Superoxyd ersetzt ist. Diese Verbb. unterscheiden sich durchaus von den auf elektrolytischem Wege erhaltenen Salzen der Überkohlensäure. *Lw.*

P. Kasanetzky. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Carbonate. [Fortsetzung][1]). — Beim Behandeln von K_2CO_3 mit H_2O_2 und Fällen mit A. erhielt Vf. mikroskopische Kristalle des rhombischen Systems, denen auch monokline Prismen beigemengt sind. Das Salz wird durch H_2O in Carbonat und H_2O_2 zers. Es kann daher entweder als Mol.-Verb., $K_2CO_3 + 2H_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, aufgefaßt werden oder als Carbonat, in welchem der *H* der *OH*-Gruppe durch Superoxydreste ersetzt ist: $\begin{matrix} K{-}O{-}O \\ K{-}O{-}O \end{matrix}{>}C{=}O + 2\frac{1}{2}H_2O$. Bei der weiteren Einw. von H_2O_2 auf diese Substanz wurde eine analoge Verb., aus mikroskopischen rhombischen Prismen bestehend, erhalten, die entweder als $K_2CO_3 + 3H_2O_2$ oder $\begin{matrix} K{-}O{-}O{-}O \\ K{-}O{-}O \end{matrix}{>}C{=}O + 3H_2O$ aufzufassen ist. Auf keinen Fall sind sie als Percarbonate aufzufassen, welche auf elektrolytischem Wege erhalten werden. *Lw.*

L. Pissarjewsky. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Salze der Vanadin- und Übervanadinsäure [thermochemische Untersuchung][2]). — Vf. gelangt zu folgenden Resultaten: 1. Bei der Einw. von 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. KVO_3 werden 9,024 cal. frei, bei Einw. von 2 Moll. H_2O_2 17,772 cal. Weiterer Zusatz von H_2O_2 erhöht den Wärmeeffekt nicht; 2. Bei der Bildung von KVO_4 aus KVO_3 und *O* in wäss. Lsg. werden 14,176 cal. absorbiert nach der Rk.: $KVO_3 + O = KVO_4 - 14{,}076$ cal.; 3. Außer der Verb. KVO_4, in der das Verhältnis von *O* zum aktiven *O* 1 : 1 ist, existiert in wäss. Lsg. noch eine höhere Oxydationsstufe ($V : O = 1 : 2$), welche entweder eine Doppelverb. $KVO_4.H_2O_2$ oder KVO_5 darstellt; 4. Die thermochemische Untersuchung der Rk. in wäss. Lsg. liefert Aufklärung über den Zustand dieser Übersäuren in Lsg. Ist der Wärmeeffekt bei weiterem Zusatz von H_2O_2 beständig, so ist das ein Beweis, daß die Verb. in Lsg. nicht zerfällt, ist er aber wechselnd, so beweist das die Zers. der Verb. in Lsg. So beweist z. B. die Konstanz des Wärmeeffekts bei Einw. von mehr als 2 Moll. H_2O_2 auf KVO_3 und MoO_3, daß $KVO_4.H_2O_2$ und $MoO_3.2H_2O_2$ in Lsg. nicht zerfallen. Umgekehrt beweist die Unbeständigkeit des Wärmeeffekts der Rk. $H_2WO_4 + H_2O_2$ den Zerfall der Überwolframsäure in H_2WO_4 und H_2O_2. *Lw.*

A. Bach. Zur Frage nach der Existenz höherer Hydroperoxyde[3]). — Vf. hat in seiner früheren Arbeit[4]), wobei er unter Umständen beim

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 388—391. — [2]) Daselbst, S. 210—216. — [3]) Ber. 35, 158—160. — [4]) Ber. 33, 1506, 3111; vgl. JB. f. 1900, S. 202, 203.

Vermischen von Hydroperoxyd mit Permanganat größere Mengen O erhielt, als nach der Formel H_2O_2 zu erwarten war, die Bestimmungen so ausgeführt, daß sowohl die O-Entw. wie der Permanganatverbrauch in ein und derselben Operation ermittelt wurde. Aus diesem Grunde ist die an seinen Schlußfolgerungen über die Existenz höherer Hydroperoxyde durch Ramsay [1]) geübte Kritik hinfällig. Ebenso unzutreffend ist die Behauptung Armstrongs [2]), daß bei der Einw. von n-H_2SO_4 auf Hydroperoxyd Perschwefelsäure entstehen soll, weil aus den neuen Versuchen des Vfs. hervorgeht, daß eine Lsg. von Hydroperoxyd in n-H_2SO_4 sowie eine solche in n-Essigsäure, welche letztere mit Hydroperoxyd nach Ramsay nicht reagiert, gleichviel Permanganat verbrauchen. *Tl.*

A. Bach. Über das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd [3]). — Durch Bestimmung der entwickelten O-Menge in dem früher [4]) beschriebenen App. zeigt der Vf., daß die Rk. zwischen Chromsäure und H_2O_2 verschieden verläuft, je nachdem sie sich in Abwesenheit oder in Ggw. von Säuren abspielt. Im ersteren Falle vermag die Chromsäure unbegrenzte Mengen H_2O_2 unter Bildung eines braunroten, schon Berthelot [5]) bekannten Zwischenprod. zu zers., ohne dabei selbst red. zu werden; im letzteren Falle entsteht zunächst die bekannte blaue Chromverb., welche darauf glatt zu Chromisalzen red. wird. Die Versuche des Vfs. haben in Übereinstimmung mit Marchlewski ergeben, daß für 1 Mol. Chromsäure nicht 4, wie Baumann behauptet hat, sondern nur $3^1/_2$ At. O entstehen, im Sinne der Gleichung: $4\,CrO_3 + 8\,H_2O_2 + 6\,H_2SO_4 = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 14\,H_2O + 7\,O_2$. Diese Versuche machen die Ansicht Traubes über die Einw. von Oxydationsmitteln auf H_2O_2 hinfällig; die Rk. müßte sonst bei Abwesenheit von Säure unter Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd und Abspaltung des ganzen O vor sich gehen, und in Ggw. von Säure müßte sie nach der Gleichung $2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O + 3\,O_2$ verlaufen, was in beiden Fällen, wie gezeigt, nicht geschieht. Aber auch Berthelots Annahme der Bildung eines intermediären *Hydrotrioxyds* ist nach den obigen Resultaten nicht erklärlich. Nach Ansicht des Vfs. findet die Bildung einer höheren Oxydationsstufe nicht des H, wohl aber des im Oxydationsmittel vorhandenen Elements statt. In einigen Fällen, z. B. beim U, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta, ist dieses Zwischenprod. ziemlich haltbar, in anderen, z. B. beim Cr, ist es unbeständig, doch stellt seine charakteristische blaue Färbung seine Existenz außer Zweifel; bei noch anderen Elementen, z. B. beim Ag, Hg, Pt, Pb, Mn, läßt es sich durch äußere Kennzeichen nicht wahrnehmen. Wie bei der regelmäßigen Zers. des H_2O_2, so scheint auch beim katalytischen Zerfall desselben die Bildung derartiger höherer Oxydationsstufen die gleiche Rolle zu spielen. In beiden Fällen entsteht zunächst durch Anlagerung von H_2O_2 an die angewandte Substanz dasselbe Zwischenprod. In Abwesenheit von Säuren zerfällt dieses so, daß nur der vom H_2O_2 stammende O entwickelt und die ursprüngliche Substanz regeneriert wird. In Ggw. von Säuren dagegen tritt tiefere Zers. unter O-Entw. und Bildung des entsprechenden Salzes

[1]) Chem. Soc. J. 79, 1324; vgl. JB. f. 1901, S. 230. — [2]) Chem. Soc. Proc. 1900, S. 16, 134. — [3]) Ber. 35, 872—877. — [4]) Ber. 33, 1507; vgl. JB. f. 1900, S. 202. — [5]) Compt. rend. 108, 477; vgl. JB. f. 1880, S. 252.

ein. War der O der Substanz schwächer gebunden (disponibel) wie beim MnO_2, PbO_2, $HMnO_4$, CrO_3, so wird er zugleich mit dem des H_2O_2 in Freiheit gesetzt. In beiden Fällen scheint also kein prinzipieller Unterschied zu bestehen. *Tl.*

A. Bach. Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Caro-sche Reagens [1]). — Vf. hat früher [2]) festgestellt und jetzt wieder bestätigt gefunden, daß unverd. Carosches Reagens mit festem $KMnO_4$ oder mit Permangansäureanhydrid in schwefelsaurer Lsg. genau $^1/_3$ mehr O entwickelt als mit Hydroperoxyd, und daraus geschlossen, daß in dem konz. Reagens 3 Moll. Überschwefelsäure zu einer dem K_2O_4 analogen höheren Persäure mit ozonartiger O-Verkettung zusammengetreten seien. Das vom Vf. beobachtete Verhalten der Chromsäure gegen unverd. Carosches Reagens macht aber die obige Schlußfolgerung hinfällig, weil die angestellten Versuche zeigten, daß die verbrauchte Chromsäuremenge und die entwickelte O-Menge genau dem für Hydroperoxyd festgestellten Reaktionsverhältnis $CrO_3 : H_2O_2 = 1:2$ entsprechen. Da so die Annahme einer höheren Persäure im Caroschen Reagens nicht mehr zutrifft, vermutet der Vf., daß die Rk. zwischen Permangansäure und Peroxyd in konz. H_2SO_4 anders verläuft als in wäss. Lsg., und daß die chemische Natur des Caroschen Reagens im konz. und verd. Zustande eine verschiedene ist. *Tl.*

A. Bach. Über den Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Übermangansäure [3]). — Über den Mechanismus der Einw. von H_2O_2 auf $KMnO_4$ bestehen zwei Hypothesen: Traube behauptet, daß die Umsetzung nur auf der Oxydation des H vom H_2O_2 beruht, Berthelot dagegen, daß dabei bei gewöhnlicher Temperatur ein Wasserstofftrioxyd gebildet wird. Die letztere vertritt auch der Vf., während Baeyer und Villiger [4]) sich für die Traubesche Ansicht ausgesprochen haben. Wäre die Traubesche Ansicht richtig, so müßte bei der Titration von Äthylhydroperoxyd, $H.O.O.C_2H_5$, mittels $KMnO_4$ nur halb so viel $KMnO_4$-Lsg. verbraucht werden als bei der Titration der äquivalenten Menge H_2O_2; tatsächlich hat der Vf. aber festgestellt, daß bei beiden Titrationen der gleiche Verbrauch an $KMnO_4$ stattfindet, wenn unter Zusatz von $MnSO_4$ titriert wurde. Da aber in Ggw. von $MnSO_4$ das Äthylhydroperoxyd einer hydrolytischen Spaltung unterliegen kann, schreibt der Vf. diesem Resultate keine Beweiskraft zu. Weitere Versuche des Vfs. über die Einw. von Sulfomonopersäure [5]) auf Permangansäureanhydridlsg. haben bei titrimetrischen Bestimmungen Ergebnisse geliefert, die nicht mit der Traubeschen Theorie übereinstimmen, und bei welchen der Vf. die Bildung einer dem Hydrotetroxyd entsprechenden Persäure annimmt. *Tl.*

Geoffrey Martin. Einige Bemerkungen zu A. Bachs Arbeit: „Der Mechanismus der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Übermangansäure“, sofern sie die Frage nach der Wertigkeit des Wasserstoffs betrifft [6]). — Der Vf. findet im Gegensatz zu Bach (vgl. vor-

[1]) Ber. 35, 3940—3943. — [2]) Ber. 33, 3111; vgl. JB. f. 1900, S. 203. — [3]) Arch. ph. nat. [4] 13, 41—48, 630 und Monit. scientif. [4] 16, 16—18, 337. — [4]) Ber. 33, 2488, 34, 738; vgl. JB. f. 1900, S. 200; f. 1901, S. 654. — [5]) Ber. 33, 3111; 34, 1520; vgl. JB. f. 1900, S. 203; f. 1901, S. 244. — [6]) Chem. News 86, 50.

stehendes Referat) die Ansicht Traubes durchaus vernünftig, daß nämlich H_2O_2 leicht oxydablen H in direkter Verb. mit aktivem O enthalten soll. Allerdings bedingt diese Auffassung die Annahme, daß H auch als zwei- oder mehrwertiges Element auftreten kann, doch sind in dieser Hinsicht in letzter Zeit noch andere Tatsachen bekannt geworden. Es sind z. B. Verbb. des H mit positiveren Elementen wie Na_2H, K_2H, FeH_2 (?), Pd_2H, NbH, Vd_3H_2, CuH bekannt, in welchen der H als mehrwertig aufzufassen ist, und die Unbeständigkeit derselben kann als Gegengrund nicht gelten, da die Stabilität einer Verb. von verschiedenen Bedingungen abhängig ist. H verhält sich gegenüber elektronegativen Elementen meist einwertig, gegenüber positiven mehrwertig. Dies zeigen nun auch, aber in umgekehrtem Sinne, die Halogene; sie treten in Verbb. mit elektronegativen Elementen auch mehrwertig auf, z. B. in den Verbb. JCl_3, $J\equiv(C_6H_5)_2OH$ usw. Auch die Metalle zeigen in ihren Verbb. untereinander eine variable Valenz. Die Formel $\begin{matrix} O-H \\ | \quad | \\ O-H \end{matrix}$ sagt aus, daß H_2O_2 nicht ein oxydiertes Wassermol. ist, sondern ein red. O-Mol. Aus dem physikalischen und chemischen Verhalten des H_2O_2 geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß er keine Hydroxylgruppe enthält. *Tl.*

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über Ozonsäure[1]). — Vff. haben beobachtet, daß getrocknetes, gepulvertes KOH durch Ozon sofort eine intensiv orangebraune Färbung annimmt, welche bei Abschluß von Feuchtigkeit ziemlich beständig ist, aber auf Zusatz von W. augenblicklich unter starker Gasentw. verschwindet. Den gleichen Körper, den die Vff. *ozonsaures Kalium* nennen, erhält man auch in wäss. Lsg., wenn man ozonisierten O in eine mit einem gewöhnlichen Kältegemisch abgekühlte 40%ige Kalilauge leitet; nur verschwindet die orangebraune Färbung schnell beim Herausnehmen der Fl. aus dem Kältegemisch. Rubidiumhydroxyd verhält sich ähnlich, NaOH wird dabei nur schwach gelb gefärbt. *K-Ozonat* wirkt nicht oxydierend und scheint mit K_2O_4 identisch zu sein. Die *Ozonsäure*, H_2O_4, wäre demnach als Hydrat des Ozons, $O_3 + H_2O$, aufzufassen. *Tl.*

A. Bach. Hydrotetroxyd und Ozonsäure[2]). — Baeyer und Villiger haben durch Überleiten von ozonhaltigem O über festes KOH ein orangebraunes Prod. erhalten, welches sie ozonsaures K nennen und vorläufig als mit dem Kaliumtetroxyd identisch ansehen (vgl. vorstehendes Referat). Anscheinend derselbe Körper entsteht auch, wenn ozonhaltiger O in Kalilauge unter Abkühlung geleitet wird. Die diesem *Kaliumozonat* entsprechende freie *Ozonsäure* Baeyers und Villigers scheint demnach das Hydrat des Ozons, $O_3 + H_2O = O_4H_2$, und nichts anderes als das vom Vf. schon früher vermutete *Hydrotetroxyd* zu sein, dessen Existenz der Vf. schon in einer früheren Arbeit[3]) auf experimentellem Wege festzustellen versuchte, wobei er gefunden hatte, daß beim Titrieren einer stark abgekühlten Mischung von K_2O_4 mit verd. H_2SO_4 mittels Permanganat etwa 50 Proz. mehr O entwickelt wurde, als der verbrauchten Permanganatmenge entsprach. Gleich dem H_2O_2 muß das

---

[1]) Ber. 35, 3038—3039. — [2]) Daselbst, S. 3424—3425. — [3]) Ber. 33, 1507; vgl. JB. f. 1900, S. 202.

H_2O_4 saure Eigenschaften besitzen und gut definierte Salze bilden. Von diesen kennt man bisher K_2O_4 und Rb_2O_4, während das Prod. von Baeyer und Villiger wahrscheinlich das saure Salz des $H_2O_4:O_3 + KOH = KO_4H$ gewesen sein dürfte. *Tl.*

R. Chodat und A. Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle [1]). — I. Mitteilung. Über das Verhalten der lebenden Zelle gegen Hydroperoxyd. Nach der von Bach [2]) und von Engler und Wild [3]) aufgestellten Peroxydtheorie zur Erklärung der langsamen Oxydation wird bei der Einw. von mol. O auf oxydable Körper zunächst nur eine der beiden Bindungen des O-Mol. gesprengt, und es entstehen als primäre Oxydationsprodd. Peroxyde vom Typus des H_2O_2, welche ziemlich unbeständig sind und mit W. zu H_2O_2 zerfallen. Ähnliche Vorgänge spielen sich in der lebenden Zelle ab, und die Peroxydbildung gehört zu den konstanten Faktoren im Leben der Zelle. Die Peroxydanpassung der Zelle ist ihre Fähigkeit, durch Vermittelung von Diastasen einerseits H_2O_2 katalytisch zu zers., andererseits zu aktivieren. Die betreffenden Diastasen sind 1. die von Loew [4]) kürzlich nachgewiesene *Katalase* und 2. die *Peroxydase*, welche, ähnlich wie Ferrosulfat, ein aktivierendes Ferment ist, und vielleicht unter Mitwirkung der Peroxyde, die an sich nur schwache Oxydationsmittel sind, die Verbrennung der schwer oxydabelen Bestandteile ermittelt. Da nun außerhalb der Zelle die *Katalase* H_2O_2 völlig zers., so hält Loew sie für ein Schutzmittel gegen etwa entstandenes H_2O_2, welches ein heftiges Protoplasmagift sei, und daher die Peroxydtheorie in der lebenden Zelle für unhaltbar. Im Gegensatz dazu zeigen die Vff., daß reines H_2O_2 in nicht zu konz. Lsg. kein Pflanzengift ist, daß sogar niedere Pflanzen in Ggw. von verhältnismäßig beträchtlichen Mengen H_2O_2 zu reichlicher Entw. kommen. Vff. stellen die vorläufige Hypothese auf: Primär entstehende Peroxyde werden in der Zelle in zweifacher Weise verwertet: als Oxydationsmittel für schwer oxydierbare Bestandteile und als Überführer von chemischer Energie in Wärme: die Peroxyde und damit auch die Verbrennungsprozesse sind in den weniger empfindlichen Teilen der Zelle lokalisiert, in den empfindlicheren, welche durch diffundierende Peroxyde beeinträchtigt werden können, kommt dagegen die Funktion der Katalase zur Geltung. — II. Mitteilung. *Über Peroxydbildung in der lebenden Zelle* [5]). Den Vff. ist es jetzt gelungen, die Peroxydbildung in lebenden Pflanzen mit ziemlicher Sicherheit nachzuweisen. Beim Behandeln von frisch ausgepreßtem, stark oxydasehaltigem Saft von Lathraea squamarina mit einem reinen Luftstrom unter tropfenweisem Zusatz von 1%igem Barytwasser entstand ein Barytniederschlag, der nach dem Auswaschen und Zers. mit verd. Säure auf Titanschwefelsäure nicht reagierte, dagegen KJ-Stärkepapier sofort intensiv bläute. Da HNO_2 mit dem Griesschen Reagens nicht nachgewiesen werden konnte, so kann die J-Ausscheidung nur von einem acylierten Hydroperoxyd herrühren. Ein ähnlicher Versuch mit einem

---

[1]) Ber. 35, 1275—1279. — [2]) Compt. rend. 124, 951; vgl. JB. f. 1897, S. 447. — [3]) Ber. 30, 1669; vgl. JB. f. 1897, S. 447. — [4]) O. Loew, Catalase, U. S. Dep. of Agriculture, Rep. Nr. 68 (1901). — [5]) Ber. 35, 2466—2470 (es heißt hier umgekehrt: A. Bach und R. Chodat).

Saft, welcher beim Aufbewahren die Eigenschaft, Guajaktinktur zu bläuen (Rk. auf Oxydase), verloren hatte, zeigte ein negatives Resultat; der Saft enthielt kein H_2O_2 mehr. Dementsprechend reagiert auch die frische, oxydasehaltige Pflanze direkt auf KJ unter J-Abscheidung. Die Vff. zeigen ferner, daß Peroxydbildung nicht nur im Pflanzensafte vorkommt, sondern auch während des Lebens der Zelle stattfindet. Dünnschnitte von frischen Kartoffelknollen, die zur Entfernung des Saftes von zerstörten Zellen mit W. oder physiologischer Salzlsg. gewaschen waren, zeigten, unter dem Mikroskop mit KJ-Lsg. behandelt, eine allmähliche J-Ausscheidung durch Blaufärbung der Stärkekörner. Die Zellen blieben dabei am Leben, denn sie besaßen die Fähigkeit zu normaler Plasmolyse. Der Eintritt der Blaufärbung wird durch Zusatz von $MnSO_4$ beschleunigt, weil dieses nach Bertrand[1]) die Wirkung der Oxydasen erhöht. — III. Mitteilung. *Oxydationsfermente als peroxyderzeugende Körper*[2]). Den Vff. ist es gelungen, aus Pilzen (Russula foeteus, Lactarius vellereus) eine Oxydase darzustellen, welche neben den bekannten Oxydaserkk. (Bläuung von Guajaktinktur, Oxydation des Pyrogallols zu Gallopurpurin, des Hydrochinons zu Chinhydron) auch J aus angesäuertem KJ abscheidet. Die Gewinnung dieser Prodd. geschah aus frischem Preßsaft von Lactarius vellereus durch Zusatz des dreifachen Vol. 95%igen A. und Abfiltrieren des klebrigen Niederschlages, welcher mit A. gewaschen und bei 40° im Vakuum getrocknet wurde. Die Pilzoxydase scheint ziemlich beständig zu sein. Je reiner die Oxydaselsg. ist, desto schneller tritt die J-Ausscheidung ein, da in den Verunreinigungen des Rohprod. red. bzw. J-addierende Verbb. vorhanden zu sein scheinen. Die aus Lactarius erhaltene Oxydase wird ebenso wie H_2O_2 durch die aus Kürbisfrüchten gewonnene Peroxydase aktiviert. *Tl.*

Oscar Loew. Spielt Wasserstoffsuperoxyd eine Rolle in der lebenden Zelle[3])? — Chodat und Bach[4]) haben gefunden, daß gewisse Pilze in einer Nährlsg. zu gedeihen vermögen, welcher bis zu 1 Proz. H_2O_2 zugesetzt ist, und sind zu der Ansicht gekommen, daß H_2O_2 kein allgemeines Pflanzengift sei, daß es vielmehr im Leben der Pflanze bei den Verbrennungsprozessen eine Rolle spiele. Demgegenüber bemerkt der Vf., daß gerade Pilze sehr reich an *Katalase* sind und deshalb H_2O_2 sehr energisch zerstören können; denn die Giftnatur des H_2O_2 für Protoplasma geht aus den Beobachtungen zahlreicher Forscher an den verschiedensten Organismen deutlich hervor. H_2O_2 mag wohl als Nebenprod. bei der Respirationsarbeit des Protoplasmas entstehen, hinsichtlich seiner physiologischen Wirkung muß ihm aber jede Bedeutung abgesprochen werden. *Tl.*

Halogene.

Société Poulenc frères und Maurice Meslans in Paris. Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. [D. R.-P. Nr. 129825][5]). — Der App. enthält eine den Anoden- und Kathoden-

[1]) Compt. rend. **124**, 1335; vgl. JB. f. 1897, S. 2807. — [2]) Ber. **35**, 3943—3946. — [3]) Daselbst, S. 2487—2488. — [4]) Vgl. das vorangehende Ref. — [5]) Patentbl. **23**, 757.

raum trennende Scheidewand aus Metall (z. B. Cu), welche unterhalb des Spiegels des Elektrolyten durch Öffnungen gleichsam zu einem Diaphragma ausgebildet und mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Eine Ausführungsform des App. wird beschrieben. *Gthr.*

Wilhelm Graf zu Leiningen-Westerburg. Methode zur quantitativen Bestimmung des Fluors [1]). — Durch einen kuppelförmigen Pt-Deckel, welcher in den oberen Rand des Tiegels eingeschliffen ist (verfertigt von der Firma Heraeus in Hanau), führt ein rechtwinkelig gebogenes dünnes Pt-Rohr bis auf den Tiegelboden. Der Deckel ist ferner mit einem Tubus versehen, in welchem ein abnehmbares, nach unten zu konisch verlaufendes Pt-Röhrchen eingeschliffen ist. Dieses Aufsatzröhrchen kann mit kleinen Borosilikatglasperlen angefüllt werden und ist nach oben zu durch eine eingeschliffene, abnehmbare Kappe verschließbar. An diese wird ein Gummischlauch angeschlossen, der über eine mit H_2SO_4 angefüllte V-Röhre in einen Aspirator mündet. Vor das rechtwinkelige Pt-Rohr ist auch ein U-förmiges Trockenrohr (mit H_2SO_4) geschaltet. Der in dem Tiegel durch Erhitzen der SiO_2-freien F-haltigen Substanz entwickelte HF wird von dem Luftstrome in das gebogene Aufsatzröhrchen gesaugt, ätzt dort die Glasperlen an und bildet SiF_4 und BF_3, die durch den Luftstrom fortgeführt werden und im Aspirator an der Einmündungsstelle als Kiesel- und Borfluorhydrin sich in der Form von kleinen Warzen absetzen. Das Ende der Rk. ist eingetreten, wenn an der Mündungsstelle im Aspirator kein Beschlag mehr auftritt und kein Geruch nach SiF_4 und BF_3 bemerkbar ist. Den F-Gehalt der Substanz findet man aus der Gewichtsabnahme des Aufsatzröhrchens. Nach Versuchen entspricht 1 g Ätzverlust 1,313229 g F. *Sf.*

W. Fresenius. Zum Nachweis des Fluors in Pflanzenteilen [2]). — Vf. untersuchte das trockene Holz eines abgestorbenen Apfelbaumes, welcher auf einem Grundstücke in der Nähe einer HF-Fabrik gestanden hatte. Das Holz enthielt 5,52 Proz. Asche. Ein Teil hiervon wurde mit SiO_2 gemischt und in konz. H_2SO_4 erwärmt. Die entweichenden Dämpfe wurden mit Hilfe der aus der Asche entwickelten CO_2 in ein ganz enges U-förmiges Röhrchen mit einem Tropfen W. geleitet. Es ergab sich eine sehr deutliche H_2SiO_3-Ausscheidung. Das F wurde auch nach Carnot als SiF_6K_2 bestimmt. Bei zwei Bestimmungen wurde 0,095 und 0,129, im Mittel 0,112 Proz. F in Prozz. der Asche oder 0,006 Proz. in Prozz. des Holzes gefunden. Ein Kontrollversuch mit dürrem Holze eines lebenden Apfelbaumes, der nicht den Dämpfen einer Fabrik ausgesetzt war, ergab bei völlig gleicher Behandlung das Fehlen jeder Spur von F. *Sf.*

F. W. Skirrow. Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor [3]). — Versuche des Vfs. ergaben, daß die sekundäre Einw. entladener F-Ionen auf oxydable Substanzen eine energischere Oxydationswirkung herbeiführt, als sich in Lsgg. erreichen läßt, die keine F-Ionen enthalten. Zum Vergleich mit HF wurde H_2SO_4 benutzt, die keine

[1]) Chemikerzeit. 26, 967—968. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1035—1036. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 25—30.

Oxydation ergab. Aus $Cr_2(SO_4)_3$, angesäuert mit HF, entstand so bei der Elektrolyse an der Anode Chromsäure, aus $MnSO_4$ ein Körper, welcher wahrscheinlich = MnF_4 ist. Eine längere Elektrolyse ergab Permanganat. Außerdem wurden Versuche gemacht, um die stufenweise Oxydation von Mn in HF-Lsg. näher zu beobachten. Co-Salz liefert in HF-Lsg. an der Anode einen schwarzen Überzug von der Zus. Co_2O_3. Besonders aussichtsvoll scheint die Anwendung dieser Oxydationsmittel bei organischen Substanzen, wie Benzol und Naphtalin, zu sein. *Sf.*

F. Winteler. Über die Gehaltsbestimmung wässeriger Flußsäurelösungen [1]).

Proz. HF	Spez. Gew.	Grad Bé	Proz. HF	Spez. Gew.	Grad Bé	Proz. HF	Spez. Gew.	Grad Bé
1	1,003	0,5	18	1,066	8,8	35	1,117	15,0
2	1,007	1,0	19	1,069	9,3	36	1,120	15,4
3	1,011	1,5	20	1,072	9,7	37	1,122	15 7
4	1,014	2,0	21	1,076	10,1	38	1,125	16,0
5	1,018	2,5	22	1,079	10,5	39	1,127	16,3
6	1,023	3,0	23	1,082	10,9	40	1,130	16,5
7	1,027	3,5	24	1,086	11,3	41	1,133	16,8
8	1,030	4,0	25	1,089	11,7	42	1,136	17,2
9	1,035	4,5	26	1,092	12,0	43	1,138	17,5
10	1,038	5,0	27	1,095	12,4	44	1,141	17,8
11	1,041	5,5	28	1,098	12,7	45	1,143	18,1
12	1,045	6,0	29	1,101	13,1	46	1,146	18,4
13	1,049	6,5	30	1,104	13,4	47	1,149	18,7
14	1,052	7,0	31	1,106	13,7	48	1,152	19,0
15	1,055	7,5	32	1,109	14,1	49	1,154	19,3
16	1,059	8,0	33	1,112	14,4	50	1,157	19,5
17	1,062	8,4	34	1,114	14,7			

Vorstehende Tabelle gestattet, auf einfache Weise den Gehalt wäss. HF-Lsgg. bei einer Temperatur von 20° durch Ermittelung der D. festzustellen. Zuverlässig ist das Resultat nur dann, wenn H_2SO_4 und SiF_6H_2 nicht als Verunreinigungen beigemengt sind, da diese die D. in empfindlicher Weise verändern. Die Bestimmungen sind stets mit einem Pt-Aräometer auszuführen. Die Titration der HF hat sich als eine ungenaue Methode erwiesen. Der Endpunkt der Neutralisation mit Normalalkalilauge kann nicht genau festgestellt werden. Die HF nämlich bildet durch Anlagerung an Neutralsalze saure Salze, und zwar lagern sich so viel Moll. Säure an, als der Wertigkeit der betreffenden Base entsprechen. So bilden sich NaF HF, BaF_2 2HF, AlF_3 3HF usw. Diese sauren Salze reagieren mit Methylorange und Lackmus. Methylorange geht vom leichtesten Rot allmählich in Gelbrot und bei fortschreitender Neutralisation ebenso allmählich in Gelb über. Als passender Indicator kann dagegen Phenolphtaleïn verwendet werden, indem die sauren Salze auf dasselbe entfärbend einwirken und die Rotfärbung erst eintritt, nachdem die sauren Salze in Neutralsalze umgewandelt sind und der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 33—34.

erste Tropfen überschüssiges freies Alkali zugesetzt ist. Das zu verwendende Normalalkali muß frei von Carbonaten sein, sonst läßt sich eine scharfe Fixierung des Neutralisationspunktes wiederum nicht leicht erkennen; freie CO_2 bewirkt nämlich stets wieder eine Entfärbung. Durch Einw. von saurem NaF auf das Carbonat bzw. Bicarbonat wird Kohlensäure gebildet. Es wird also eine bleibende Rotfärbung erst dann eintreten, wenn die frei gewordene CO_2 durch weiteren Zusatz von freiem Alkali wieder für Monocarbonat abgesättigt ist. Hierbei entweicht ein Teil der CO_2 in die Luft, und sodann verbraucht die verbleibende CO_2 Alkali zur Absättigung. *Sf.*

Otto Hehner und Charles W. Hehner. Fluoride als Butterkonservierungsmittel mit Beobachtungen über ihren Einfluß auf die künstliche Verdauung[1]. — Vff. fanden in Butter *NaF* als Konservierungsmittel und berichten über das Verfahren zum Nachweis desselben, besonders bei Ggw. von Borsäure, welche die Ätzwirkung der HF infolge Bildung von Fluorbor beeinträchtigt. Zur Prüfung der physiologischen Wirkung von *NaF*- und NH_4F-Lsgg. wurde deren Verhalten bei der Speichelwirkung, Pepsinverdauung, Labwirkung und Diastasewirkung studiert, wobei ausnahmslos eine Beeinträchtigung dieser Vorgänge festgestellt werden konnte. *Gthr.*

Wilhelm Vaubel. Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod beim gemeinschaftlichen Vorkommen dieser drei Halogene[2]. — Zusammenfassende Übersicht. Vf. gruppiert die bekannten Methoden 1. nach den Konzentrationsverhältnissen, 2. nach dem Vorhandensein verschiedener Lösungsgenossen, 3. nach Löslichkeitsunterschieden, 4. nach dem verschiedenen Reaktionsvermögen der einzelnen Halogenverbb. Die in Betracht kommende Literatur ist eingehend berücksichtigt. *Sf.*

Iwan P. Panaotovic. Spektroskopischer Nachweis von Chlor, Brom und Jod in kleinen Mengen und in der Mischung der drei Körper[3]. — Vf. untersuchte das Meerwasser der dalmatinischen Küste, der Ostsee und des Toten Meeres auf das Vorhandensein von Halogenen. Zu diesem Zwecke stellte er sich die Emissions- und Absorptionsspektren von Cl, Br und J dar. Nach der Methode von Lecocq de Boisbaudran konnte er Cl bis zu $^1/_{8500}$ mg und Br bis zu $^1/_{3000}$ mg mittels des Spektrums des Ba-Salzfunkens sicher feststellen. Zum Nachweise der drei Halogene nebeneinander wurde die Mitscherlichsche Methode benutzt. Den durch einen Ag-Zusatz gefällten, mit dem doppelten Gew. an CuO versetzten trockenen Niederschlag brachte er in fein verteiltem Zustande in die kugelförmige Erweiterung eines Glasrohres, durch welches H geleitet wurde. Nach seiner Entzündung erhitzte er die Substanz allmählich. Die Spektren gaben alsdann hintereinander ein deutliches Bild der drei Halogene. Man kann zuerst das $CuCl_2$, sodann das $CuBr_2$ und schließlich das CuJ_2 erkennen. Es empfiehlt sich, bei Spuren von Br und J neben viel Cl zur Lsg. 0,1 g $AgNO_3$ hinzuzusetzen und den Niederschlag kurze Zeit stehen zu lassen. *Sf.*

---

[1] Analyst **27**, 173—179. — [2] Chemikerzeit. **26**, 1219—1220. — [3] Buletinul societătii de scienti **11**, 390—432; Ref. Chem. Centr. **73**, **II**, 1342.

Auguste F. Leuba. Nachweis von Jod und Brom in Gegenwart von Hyposulfiten [1]. — Vf. fällt durch einen kleinen Überschuß von $Pb(NO_3)_2$ das Hyposulfit aus. Nachdem er einige Minuten gekocht hat, filtriert er und weist in dem Filtrat das Halogen nach. PbJ_2 ist erkennbar aus seiner Lösbarkeit in sd. W., während Br durch die starke Rotfärbung bei Zusatz von Fluoresceïn zu der alkalisch gemachten Lsg. nachgewiesen wird. *Sf.*

A. Astruc und H. Murco. Über die Überchlorsäure und Überjodsäure [2]. — Eine von mehreren Forschern beobachtete Verschiedenheit der beiden Säuren in ihrem thermochemischen Verhalten konnte von den Vffn. auch in dem acidimetrischen Verhalten festgestellt werden. $HClO_4, 2H_2O$ ist eine starke einbasische Säure, $HJO_4, 2H_2O$ dagegen wird als eine zweibasische Säure angesehen. In der Titrieranalyse verhalten sich die Säuren folgendermaßen. Mit Helianthin, Phenolphtaleïn, Poirrierblau, Lackmustinktur und Rosolsäure als Indicatoren gibt $HClO_4$ scharfe Farbenumschläge, HJO_4 dagegen gibt nur scharfe Rkk. mit Helianthin in Ggw. von 1 Mol. KOH, NaOH, NH_3 oder $^1/_2$ Mol. der Erdalkalien, sie reagiert also als einbasische Säure. Bei Anwendung von Phenolphtaleïn ist der Farbenumschlag ein allmählicher und oft unsicherer, er hängt auch von der Menge des zugesetzten Alkalis ab. Ähnliche Ergebnisse liefert das Poirrierblau. Noch undeutlicher ist der Farbenumschlag bei Rosolsäure und Lackmustinktur. *Sf.*

C. Graebe. Über Darstellung von Chlor mittels übermangansaurer Salze [3]. — Vf. läßt auf festes $KMnO_4$ (10 g) aus einem Bulkschen Tropftrichter HCl (60 ccm) der D. 1,17 tropfen. Diese Menge kann 11,2 g Cl liefern. Um mit Sicherheit einen gleichmäßigen Druck zu erzielen, ist es zweckmäßig, die Röhre des Tropftrichters unten umzubiegen. Die Cl-Bildung erfolgt anfangs in der Kälte, nachher muß die Gasentw. durch Erhitzen zu Ende geführt werden. Das Gas ist O-frei bei fast theoretischer Ausbeute. $Ca(MnO_4)_2$ hat sich als unvorteilhaft erwiesen. *Sf.*

R. Marc. Ein bequemer Apparat zur Bestimmung des Chlors durch Titration [4]. — In einem Bunsenschen CO_2-App., dessen Ansatzröhre durch ein angeblasenes Zuleitungsrohr ersetzt ist, befindet sich die zu analysierende Substanz. Durch einen Kautschukstopfen ragt das Zuleitungsrohr mit seiner zweckmäßig etwas nach abwärts gekrümmten Spitze bis in die Mitte einer tubulierten Vorlage hinein, in deren Hals eine mit Kautschukstopfen versehene Kugelröhre oder Pipette eingeführt ist. Die Vorlage wird bis beinahe an den Hals mit JK angefüllt. Hierauf setzt man die bis zu $^1/_3$ ebenfalls mit JK angefüllte Kugelröhre, mit dem Finger oder durch Korken fest verschlossen, auf, so daß ein zwischen JK abgeschlossener Luftraum entsteht. Während die Substanz in dem Bunsenschen Kölbchen schwach erhitzt wird, treibt man vermittelst eines Stromes trockener CO_2 aus einem in den Bunsenapp. eingeschliffenen HCl-Behälter HCl hinein. Ist alle HCl übergetrieben und zers., so öffnet man das obere Ende der Pipette und reguliert den

[1] Ann. Chim. anal. appl. 7, 298—299; Ref. Chem. Centr. 73, II, 770. — [2] Bull. soc. chim. [3] 27, 929—930. — [3] Ber. 35, 43—45; vgl. auch JB. f. 1901, S. 232. — [4] Chemikerzeit. 26, 55—57.

CO_2-Strom so, daß er nur eben der Cl-Entw. das Gleichgewicht hält. Ist die Substanz vollständig zers. und läßt die Gasentw. nach, so entfernt man den CO_2-Strom. Schließlich zieht man die Pipette heraus und entleert die Vorlage durch Abwärtsdrehen. Vf. empfiehlt den App. hauptsächlich zur Cl-Bestimmung bei Substanzen, die durch kalte HCl nicht völlig zers. werden, z. B. MnO_2, ferner für solche Substanzen, welche wegen Nebenrkk. bei ihrer Zers. nicht in ihrer eigenen Lsg. titriert werden können, z. B. bei Ceriten, oder für Substanzen, welche nach Bestimmung des Cl-Gehaltes noch weiter untersucht werden sollen. *Sf.*

De Forcrand. Zusammensetzung des Chlorhydrats[1]). — Gegenüber den bisher bekannten Formeln für die Zus. des Chlorhydrats: nach Faraday $Cl_2 + 10 H_2O$, nach Roozeboom $Cl_2 + 8 H_2O$, nach Villard $Cl_2 + 6 H_2O$, stellt Vf. die neue Formel $Cl_2 + 7 H_2O$ auf, und zwar kommt er zu diesem Resultat nach den beiden von ihm angegebenen Gleichungen:

$$N = \frac{Q_1 - Q}{1430} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$Q_1 = L + S + n \times 1430 + \frac{T_1 - T}{D} \times 1000 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Erste Methode. In der Formel 1 ist der Wert für Q_1 bekannt, $= 18360$ cal. Roozeboom gibt an $T_1 = + 9{,}6^0 = 282{,}6^0$ absolut. Demnach ist $Q = 8478$ und folglich $n = \frac{18360 - 8478}{1430} = 6{,}91$. *Zweite Methode.* Q_1 und T_1 haben denselben Wert wie vorher. Den Wert für T ermittelt Vf. auf $- 34{,}6 = 238{,}4^0$ absolut, welcher ein wenig von dem von Regnault festgestellten $- 33{,}6 = 239{,}4^0$ absolut abweicht. Die Werte für S und L sind nach Berthelot angegeben. Für Br_2 ergibt sich $\frac{L + S}{T} = \frac{7000 + 2600}{332{,}1} = 28{,}91$. Man erhält so für Cl_2: $L + S = 28{,}91 \times 238{,}4 = 6892$. Für D wurde der Wert berechnet: $\frac{1000}{28{,}91} = 34{,}59^0$. Wenn man diese Zahlen in die unter (2) angegebene Formel einsetzt, folgt $n = 7{,}12$. *Sf.*

Carlo Formenti. Über die Geruchlosmachung von Chlor[2]). — Vf. empfiehlt als Desodorierungsmittel von frisch bereiteten wäss. Lsgg. gasförmigen Cl, sowie technischer Cl-haltiger Prodd., z. B. Eau de Javelle, die Verwendung von Lavendelöl (bezogen von Schimmel u. Co.). Hierdurch werden die chemischen Eigenschaften des Cl nicht verändert. Auf 200 g genügen 2 bis 3 Tropfen. *Sf.*

J. W. Mellor und E. J. Russel. Die Darstellung von reinem Chlor und sein Verhalten gegen Wasserstoff[3]). — Cl-Gas wurde dargestellt durch Elektrolyse von geschmolzenem AgCl unter besonderen Maßnahmen, so daß man sicher sein konnte, auch reines Cl zu erhalten.

---

[1]) Compt. rend. **134**, 991—998; vgl. auch JB. f. 1901, S. 232. — [2]) Boll. chim. farm. **41**, 336; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 69—70. — [3]) Chem. Soc. J. **81**, 1272—1280.

H erhielten die Vff. durch Red. von Wasserdampf mittels Na. Das von Pd absorbierte Gas wurde dann durch Erhitzen dieses Metalles wieder gewonnen. Mit diesen über reinem P_2O_5 getrockneten Gasen wurden alsdann Versuche angestellt. Nach erfolgter Mischung trat beim Durchschicken eines kleinen elektrischen Funkens unter Explosion eine völlige Vereinigung der Gase ein. Mischungen von feuchtem H und Cl explodierten bei einer Temperatur von 260°. Erhitzte man aber die gereinigten Gase, welche in eine Kugel eingeschlossen waren, während einiger Minuten auf 270°, so erfolgte keine Explosion. Bei einer Temperatur von 450° waren bei einer Erhitzung von 10 Minuten etwa 80 Proz. der Mischung miteinander in Rk. getreten. Auch durch das helle Sonnenlicht wurde die Gasmischung im Verlaufe von drei Tagen nicht zur Explosion gebracht; etwa 30 Proz. der Gase aber hatten sich verbunden. *Sf.*

J. W. Mellor und W. R. Anderson. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil IV. Der Drapereffekt[1]). — Draper machte die Beobachtung, daß, wenn das Licht eines elektrischen Funkens auf eine Mischung von gleichen Teilen H und Cl fällt, die Mischung sich augenblicklich ausdehnt und darauf sofort in ihre ursprüngliche Lage zurückgeht. Dieser Vorgang wird Drapereffekt genannt. Vff. stellten nun verschiedene Untersuchungen an über die Zus. der Gasmischung, über den Einfluß verschiedener Lichtquellen und über chemische Veränderungen. Während des Vorganges, welcher nur durch Lichtstrahlen hervorgerufen wird, bildet sich HCl. Es ist dazu ein gleiches Vol. H und Cl nötig. H kann nicht ersetzt werden durch Dampf, Luft, N, CO, CO_2 oder CH_4. Es kommt nicht allein auf die Anzahl der Funken an, sondern auch auf ihre Intensität. Wenn der Drapereffekt eine gewisse Größe erreicht hat, die von der Empfindlichkeit des Gases abhängt, dann erfolgt eine Explosion. Eine Explosion scheint ein großer Drapereffekt zu sein. *Sf.*

J. W. Mellor. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil V. Die Wirkung von Licht auf Chlorgas[2]). — Es gibt keinen experimentellen Beweis, daß Cl-Gas bei der Einw. des Lichtes bezüglich seiner Aktivität gegen H merklich beeinflußt wird. Ein Teil der von feuchtem Cl-Gas aus dem Sonnenlichte absorbierten Energie wird als Wärme verbraucht. Hierdurch ist der Buddeeffekt bedingt. Unter dem Einfluß von Licht reagiert Cl mit Wasserdampf, und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, vielleicht nach der umkehrbaren Gleichung $2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$. Trockenes Cl-Gas zeigt nicht den Buddeeffekt. Das Steigen der Temperatur von unvollkommen getrocknetem Cl bei der Einw. des Sonnenlichtes scheint demnach durch irgend welche chemische Rk. zwischen der Feuchtigkeit und dem Cl-Gas verursacht zu sein. Eine Schicht feuchten Cl, die gerade dick genug ist, um eine Kugel, angefüllt mit einem Gemisch von Cl und H, vor chemischer Einw. zu schützen, ist nicht genügend, wenn das Cl mittels gereinigten P_2O_5 getrocknet ist. Die Energie, die aus dem Sonnenlicht durch feuchtes Cl absorbiert wird, gelangt auf wenigstens dreierlei Weisen zum Verbrauch:

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 414—418; bezüglich Tl. I bis III vgl. JB. f. 1901, S. 232. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 1280—1292.

1. zu obiger Rk., 2. durch Verwandlung in Wärme während der Zusammenstöße der Moll., 3. als äußere, nichtaktinische Ausstrahlungen von den Moll., die sich zwischen den mol. Zusammenstößen in ihrer freien Bahn bewegen. *Sf.*

J. W. Mellor. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Teil VI. Die Induktionsperiode [1]). — Wenn angenommen wird, daß die Rk. zwischen H und Cl bei Ggw. von Feuchtigkeit stattfindet unter Bildung einer intermediären Verb., so ist die Induktionsperiode eine direkte Folge des Gesetzes der Massenwirkung. Da weder ClO noch HClO die Induktionsperiode abkürzen, so kann keine dieser Substanzen intermediär an der Rk. teilnehmen. Da Cl durch Sonnenlicht keine merkliche chemische Aktivität gewinnt, so bedingt die Anwesenheit von H sowohl als von Feuchtigkeit die größere Aktivität einer Mischung von H und Cl. Wenn eine intermediäre Verb. an der Rk. teilnähme, so würde diejenige, welche den geforderten Bedingungen am meisen genügte, $x Cl_2 . y H_2O, z H_2$ enthalten. Hierbei sind x, y, z ganze positive Zahlen. *Sf.*

Thorne und Jeffers. Über die Reinigung der Salzsäure von Arsen [2]). — In der Marsh-Berzeliusschen As-Probe ist die Anwendung von chemisch reiner, von As völlig freier HCl notwendig. Die von den Vffn. erprobte Methode ist eine Abänderung der Reinschen As-Probe, welche in der Behandlung der verd. Säure mit BrH oder Br und H_2SO_4 und nachfolgender Dest. besteht. Das neue Verfahren führt fast immer zum Ziele und wird folgendermaßen ausgeführt: Man verd. As-haltige HCl mit W. bis zur D. 1,10, erhitzt diese dann bis zum Sdp. und bringt ein Stück Cu-Gaze hinein. Die Gaze soll ungefähr 100 Maschen pro Zoll haben und aus möglichst reinem Cu bestehen. Wenn 1 Liter der Fl. damit behandelt werden soll, muß die Gaze ungefähr 4 Zoll im Quadrat groß und $1^1/_2$- bis 2mal locker aufgewickelt sein. Es empfiehlt sich hierbei die Anwendung eines unten abgeplatteten Glasstabes, welcher leicht eingeführt und entfernt werden kann. Die Fl. wird 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Die mehr oder weniger geschwärzte Gaze entfernt man schließlich und ersetzt sie durch ein neues Stück. Die Digestion wird alsdann eine weitere Stunde fortgesetzt und das Gazestück, falls es wieder geschwärzt sein sollte, durch ein drittes ersetzt. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Gaze nach Verlauf einer weiteren Digestion von 1 Stunde vollkommen glänzend bleibt. Bei mäßig guter Säure genügt es, 2 bis 3 Stunden zu kochen. Die von der Gaze abgegossene Säure wird über ein neues Stück destilliert, und es ist rätlich, die ersten 20 ccm des Destillats nicht zu benutzen, sowie die in der Retorte verbleibenden 100 bis 200 ccm des Enddestillates. Es erscheint zweckmäßig, die Gaze vor dem Gebrauch leicht zu erhitzen und erst dann in die Säure zu bringen, wenn diese zu kochen beginnt. Ferner darf die Digestionsflüssigkeit, bevor sie in die Retorte gebracht wird, nicht in Berührung mit der Luft abkühlen. *Sf.*

Otto Hehner. Über die Einwirkung kochender Salzsäure auf Arsensäure [3]). — Nach den Angaben von Fresenius verflüchtigen sich beim Kochen von H_3AsO_4 mit konz. HCl merkliche Mengen von As.

---

[1]) Chem. Soc. J. **81**, 1292—1301. — [2]) Chem. News **85**, 261. — [3]) The Analyst **27**, 268—271; Zeitschr. anal. Chem. **1**, 447.

Vf. hat diese Angabe nachgeprüft und findet, daß sich wohl im Anfang diese scheinbar bestätigt. Wenn man jedoch jede Spur von organischer Substanz entfernt hält, so bleibt die HCl ohne jede Einw. auf die H_3AsO_4. Die in der Luft vorhandenen Staubmengen genügen schon, um eine Reduktion der H_3AsO_4 herbeizuführen, so daß As nachweisbar ist. Nach Ansicht des Vfs. ist es in der Praxis fast unmöglich, ein völlig As-freies Destillat zu erhalten, wenn man HCl mit oxydierenden Mitteln destilliert. Es empfiehlt sich daher, reduzierende Salze hinzuzufügen und damit das As abzudestillieren. Die zurückbleibende Säure ist alsdann völlig As-frei. *Sf.*

H. Rebenstorff. Einfache Versuche über Löslichkeit von Chlorwasserstoff [1]). — Um leicht das Emporsteigen von W. in einem Probierröhrchen zu zeigen, welches mit HCl-Gas angefüllt ist, verfährt man folgendermaßen: In ein Taucherröhrchen mit seitlicher Öffnung wird ungefähr 1 ccm konz. HCl gegossen und hierzu etwas H_2SO_4 getröpfelt. Während man die kleine Öffnung mit dem dritten Finger verschlossen hält, drückt man den mit einem Gummifingerling versehenen Daumen fest auf die Röhrchenmündung, welche unter W. geöffnet wird. Auf dieselbe Weise kann man auch ein größeres Gefäß mit HCl anfüllen. Dieses muß dann durch einen luftdicht schließenden Stopfen verschlossen sein, durch welchen eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre hindurchgeführt ist. *Sf.*

Theodore William Richards und Sydney Kendt Singer. Die quantitative Trennung von Chlorwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure [2]). — Vff. beschreiben ein bequem anzuwendendes Verfahren zur Trennung der beiden Säuren. Ohne daß ein Verlust an HCl eintritt, wird unter stetem Ersatz des fortgehenden W. eine verd. Lsg. der beiden Säuren eingedampft, wobei sich die ganze HCN-Säure verflüchtigt. Ist nur sehr wenig HCl vorhanden, so genügt ein zweistündiges Kochen, um die HCN auszutreiben. Dagegen ist bei Ggw. von viel HCl ein acht- bis neunstündiges Kochen nötig. Der sich hierbei bildende Komplex der HCN-Säure mit dem Chlorion muß erst durch allmähliche Dissoziation infolge der beständigen Verflüchtigung einer der Bestandteile gespalten werden. *Sf.*

Camille Matignon. Chlorierende Eigenschaften des Salzsäuregas- und Sauerstoffgemisches [3]). — Die thermochemische Gleichung über die Einw. von HCl und O läßt erwarten, daß eine Mischung von HCl- und O-Gas bei einer Temperatur, die niedriger ist als die Oxydationstemperatur der HCl durch O, chlorierend wirkt. Hierfür führt Vf. mehrere Beispiele unter verschiedenen Versuchsbedingungen an, wobei er eine konz. Lsg. von HCl statt des HCl-Gases verwendet. Pt-Mohr, in Berührung mit HCl, gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe, in W. l. Verb. von $PtCl_4$. Pt-Blättchen werden bei einer fünf- bis sechsstündigen Erhitzung auf 170° im Rohre von HCl-Lsg. und O-Gas angegriffen. Au in Blattform gibt ebenfalls eine gelbe Verb. Beim Erhitzen im Rohre verhält es sich ebenso wie Pt. Amorphes Au, von nicht metallisch glänzendem Aussehen, wird in der Kälte nicht angegriffen.

---

[1]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. 15, 160; Ref. Chem. Centr. 73, II, 10—11. — [2]) Amer. Chem. J. 27, 205—209. — [3]) Compt. rend. 134, 1497—1499.

Te, welches teilweise in HCl-Lsg. bei Anwesenheit von O eintaucht, bedeckt sich mit kleinen hellgelben, die Fl. sehr schnell färbenden Tröpfchen. Sehr schwer angreifbar ist das aus einer Te-Alkaliverb. erhaltene und mehrfach im H-Strom sublimierte Te. Bei einer Temperatur aber von 100° und Erhitzen im Rohr wird Te leicht von HCl in Ggw. von O angegriffen. *Sf.*

F. Foerster und Erich Müller. Über das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse [1]. — Bei der Elektrolyse äquimol. Lsgg. von Alkalihydrat, Alkalihypochlorit oder Alkalichlorid mit zunehmender Spannung ist das Anodenpotential bei bestimmter Stromstärke in der Hydratlsg. am niedrigsten, in der Chloridlsg. am höchsten. Ferner findet bei mittlerem Potential in der Hypochloritlsg., in welcher kein Chlorid vorhanden sein darf, an der Anode eine Entladung von Cl-Ionen statt. Im Sinne der Gleichung $6\,ClO' + 3\,H_2O = 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O$ wird im Augenblick der anodischen Entladung von ClO'-Ionen wahrscheinlich unter Einw. des W. Chloratsauerstoff und Chloridchlor gebildet. O entweicht an der Anode. Diese anodische Chloratbildung tritt bei der Elektrolyse neutraler oder alkalischer Hypochloritlsg. ein, ebenfalls von freier HClO. Daneben erfolgt durch an der Anode gebildeten Sauerstoff eine direkte Oxydation der Hypochloritlsg. zu Chlorat nach der Gleichung $ClO' + 2\,O = ClO_3$. Eine sekundäre Chloratbildung ist zu bemerken, wenn ein nicht zu geringer Bruchteil des Hypochloritsauerstoffs als freie HClO in einem erheblichen Teile des Elektrolyten bestehen kann. *Sf.*

Erich Müller. Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure [2]. — Vf. fand früher [3], daß bei der Messung der Zersetzungsspannung von *Chloriden* in der anodischen Stromdurchgangskurve bei Anwendung von glatten Pt-Anoden zwei Knickpunkte zu beobachten sind. Foerster und Müller [4] nehmen an, daß beim ersten Punkte eine metastabile Verb., HClO, entsteht, die am glatten Pt-Pol beständig, am platinierten unbeständig ist. Vf. nahm zur Prüfung dieser Behauptung Messungen an HClO in n-H_2SO_4 gegen eine H-Elektrode in n-H_2SO_4 an Ketten Pt | H_2 n-NaOH gegen n-NaOH.NaClO | glattes Pt und an Chlorsäureketten vor. Das Potential der HClO nimmt innerhalb eines mittleren Gebietes proportional dem Logarithmus der Konz. zu. Bei sehr geringer Konz. wird anscheinend das Potential des gelösten O gemessen, bei hohen Konzz. tritt für den Vorgang $HClO = Cl' + OH' + 2\oplus$ der Vorgang $2\,HClO = Cl_2 + 2\,OH' + 2\oplus$. Der Temperaturkoëffizient der Kette H_2 | HClO ist etwa —0,001 Volt; bei 20° ist das Potential von n-HClO gegen H_2 gleich 1,59 Volt. Bei der Kette H_2 | Hypochloritsauerstoff ist bei gleicher Konz. an letzterem die EMK in alkalischen Lsgg. geringer als in sauren. Es scheint die *undissoziierte* Säure elektromotorisch wirksam zu sein. Der *positive* Temperaturkoëffizient der alkalischen H_2 | Hypochloritkette rührt von der zunehmenden Hydrolyse bei steigender Temperatur her. Bei Zusatz von NaClO zu HClO sinkt das Potential der letzteren und steigt dann

[1] Zeitschr. Elektrochem. 8, 633—638, 665—672; vgl. auch JB. f. 1901, S. 235. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 8, 425—439. — [3] Daselbst 6, 573; JB. f. 1900, S. 206. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. 22, 89; JB. f. 1899, S. 576.

infolge der Bildung von Chlorat wieder an. In dem Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ entspricht der erste Knick (bei 1,6 Volt) dem Gleichgewicht zwischen Cl_2 und HClO, bei dem zweiten Knick (0,6 Volt höher) wird das erreichbare Konzentrationsmaximum überschritten. An glatten Anoden tritt der Vorgang $Cl' + Cl' + 2\oplus = Cl_2$, an den platinierten der Vorgang $Cl' + OH' + 2\oplus = HClO$ ein. Für den Unterschied zwischen beiden Elektroden hält Vf. eine weitere Aufklärung für notwendig. *Gthr.*

R. Luther. Elektromotorisches Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von E. Müller[1]). — Zu der vorstehend referierten Arbeit bemerkt Vf., daß das Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$ von Jakowkin[2]) untersucht worden ist. Bei bekannter Konz. der HClO, des Cl und der Cl-Ionen läßt sich die EMK beim Übergang von Cl und Cl-Ionen in HClO berechnen, da die EMK beim Übergang von Cl in Cl-Ionen bekannt ist. Nimmt man mit Müller an, daß der Vorgang mit der EMK 1,85 Volt die Umwandlung von Cl in HClO darstellt, so ergeben sich durch Rechnung unmögliche Konzz. für Cl oder Cl-Ionen in der Lsg. Der Vorgang scheint daher den Übergang von Cl-Ionen in HClO darzustellen. Über das elektromotorische Verhalten der $HClO_3$ bemerkt Vf., daß aus dem chemischen Verhalten Schlüsse gezogen werden können. *Gthr.*

Pierre Lederlin in Chedde, Frankr. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. [D. R.-P. Nr. 136678][3]). — Chloride bzw. Chlorate werden durch Elektrolyse ihrer Lsgg. bei Ggw. von *Chromsäure* in *Chlorate* bzw. *Perchlorate* übergeführt, wobei die Chromsäure während der Elektrolyse durch Zusatz von verd. HCl im Zustand von Bichromat erhalten wird. *Gthr.*

William Sodeau. Die Zersetzung der Chlorate. Teil V. Kaliumchlorat in Gegenwart von Manganoxyden und die Theorie der Perchloratbildung[4]). — Während verschiedentlich, z. B. von Mac Leads, angenommen wird, daß sich bei der O-Entw. durch Erhitzen von $KClO_3$ in Ggw. von MnO auch eine Verb. bildet, welche unter anderem Cl an Mn gebunden enthält, kommt Vf. auf Grund seiner Untersuchungen zu einem anderen Schluß. Durch Erhitzung des $KClO_3$-MnO-Gemisches entstehen infolge von Oxydation wohl höhere Manganoxyde. Diese werden jedoch alsdann wieder zers. unter O-Abgabe. Es wird also die Zers. des $KClO_3$ hierdurch nur erleichtert. Wenn $KClO_3$ allein erhitzt wird, ist eine Bildung von Perchlorat durch Selbstoxydation zu beobachten. Durch Hinzufügen von MnO_2 wird jedoch die Perchloratbildung verhindert, es entstehen nur KCl und O. Die Umwandlung hierin erfolgt nämlich bei einer weit niedrigeren Temperatur, als sie die Oxydation des Chlorats erfordert. *Sf.*

H. J. van Wyk. Die Hydrate der Überchlorsäure[5]). — Vf. bestimmt die Schmelzkurve aller Mischungen aus $HClO_4$ und H_2O. Diese setzt sich zusammen aus den Schmelzkurven von fünf Hydraten nebst der Eiskurve und der Kurve für feste $HClO_4$, welche allein nicht be-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 601—604. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 29, 613; JB. f. 1899, S. 401. — [3]) Patentbl. 23, 1714. — [4]) Chem. Soc. J. 81, 1066. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 115—120.

stimmt werden konnte. Die Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4 . H_2O$ vom Smp. 50° hat die größte Ausdehnung. Neu entdeckt wurden die Hydrate:

$HClO_4 . 2 H_2O$	mit dem Smp.	— 20,6°
$HClO_4 . 3 H_2O$	„ „ „	— 47°
$HClO_4 . 4 H_2O$	„ „ „	— 40°
$HClO_4 . 6 H_2O$	„ „ „	— 45°

Außerdem besteht noch ein metastabiles Hydrat mit dem Smp. — 64°. *Sf.*

Dr. F. Mehns in Königslutter. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. [D. R.-P. Nr. 134975][1]. — Die zwischen den Kohlenelektroden dicht eingesetzten Diaphragmen sind unten, die Elektroden oben mit Durchlässen versehen. Die Elektroden haben weiterhin nach oben gerichtete Durchbrechungen, durch welche der frei werdende H, das ausgeschiedene Hydroxyd mitreißend, entweicht. *Gthr.*

H. Kellner-Hallein. Über das Verhalten von Brom gegen Entladungen hochgespannter elektrischer Ströme[2]. — Vf. unterwirft Br der Einw. von hochgespannten elektrischen Strömen. Von Merck bezogenes chemisch reines Br wird fraktioniert und nur das bei der mittleren Fraktion übergegangene Destillat nach seiner Trocknung verwendet. Die Untersuchungen wurden in Glasgefäßen vorgenommen, welche nach Art der Siemensschen Ozonröhren doppelwandig und aus Pb-freiem Glase angefertigt waren. Durch eine einfache Vorrichtung ist es möglich, das Br während der elektrischen Behandlung von dem einen Ozonrohr in das andere destillieren zu können. Nach wiederholten Destst. zeigte sich als Rückstand ein gelbes Häutchen, welches sich nach und nach vermehrt. Die Natur dieses Körpers ist noch unbekannt. *Sf.*

F. A. Gooch und J. C. Blake. Die Bestimmung der Bromsäure durch direkte Einwirkung von arseniger Säure[3]. — Das Verfahren, HJO_3 quantitativ durch Reduktion mit H_3AsO_3 zu bestimmen, wurde mit Erfolg auch zur Bestimmung der $HBrO_3$ angewendet gemäß der Rk. $3 H_3AsO_3 + HBrO_3 = 3 H_3AsO_4 + HBr$. Eine abgemessene Menge H_3AsO_3 wurde in $KHCO_3$-Lsg. aufgelöst und mit einer bestimmten Menge einer Bromatlsg. versetzt unter Zugabe von H_2SO_4. Durch eine Titration mit J wurde schließlich die Menge der noch vorhandenen H_3AsO_3 festgestellt. Die Reduktion des Bromats ist bei gewöhnlicher Temperatur, im Dampfbad und bei 100° ausgeführt worden. Sie dauerte je nach der Erwärmung 2 Tage, $1^1/_2$ bis 4 Stdn. oder 15 bis 30 Min. 42 Versuche ergaben eine Abweichung von 0,0007 g Bromat von der theoretisch berechneten Menge. Dieser Fehler ist vermutlich auf Verunreinigungen des Bromats zurückzuführen. Vf. ermittelte durch weitere Versuche den Oxydationswert einer anderen Bromatlsg. durch Reduktion mit saurer JK-Lsg. und nachfolgende Titration des frei gewordenen J: $6 HJ + HBrO_3 = HBr + 3 H_2O + 3 J_2$. Es erwies sich als vorteilhaft, eine JK-Menge anzuwenden, die ungefähr das Vierfache der Theorie beträgt. Gleichgültig ist hierbei auch, ob H_2SO_4 oder HCl gebraucht wird. Die Oxydationswirkung der Luft auf die

---

[1]) Patentbl. 23, 1527. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 500—504. — [3]) Sill. Amer. J. [4] 14, 285—292; Zeitschr. anorg. Chem. 33, 96—104.

JK-Lsg. kann außer acht gelassen werden. Auch bei diesen Versuchen trat ein Fehler auf von 0,0009 g. Das so bestimmte Bromat wurde, wie vorher angegeben, auch durch Reduktion mittels H_3AsO_3 bestimmt. Es ergab sich hierbei ebenfalls ein Fehler im Mittel von 0,0006 g. Alle diese kleinen Fehler sind wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer geringen Menge Chlorats zurückzuführen, welches bei dieser Behandlung kaum angegriffen wird. *Sf.*

A. Ladenburg. Über reines Jod[1]). — Zwecks Neubestimmung des Atomgewichts des J verwandelt Vf. KJ in AgJ, welches er mit reinem Zn und H_2SO_4 in der Kälte red. Das gebildete ZnJ_2 zerlegt er alsdann durch HNO_3. Das ausgeschiedene, zweimal mit Wasserdampf übergetriebene, mit $CaCl_2$ getrocknete, völlig reine J erscheint etwas schwärzer und weniger flüchtig. Sdp. 113,7°, D. 4,948. *Sf.*

A. Ladenburg. Über das Atomgewicht des Jods[2]). — Die Forderung des periodischen Systems, daß das Atomgewicht des J größer sein muß als das des Te, veranlaßt den Vf., eine Neubestimmung des Atomgewichts des J vorzunehmen, welches dieser Forderung nicht entspricht. Vorläufig konnte jedoch diese Zahl verschiedener Schwierigkeiten wegen nur unter der Annahme des Atomgewichts des Ag und des Cl festgestellt werden, indem AgJ durch Cl in AgCl verwandelt wurde. 10 Versuche ergaben J = 126,97, während Stas J = 126,85 gefunden hatte. Es wurden daher die Stasschen Versuche, welche, da sie nur vom Atomgewicht des Ag ausgehen, genauer sein dürften, nachgeprüft, um auch aus der Gewichtssynthese des AgJ das Atomgewicht des J zu bestimmen. Abweichend von Stas fand Ladenburg J = 126,87. Da noch weitere Versuche angestellt werden, wird empfohlen, das Atomgewicht des J = 126,96 anzunehmen. *Sf.*

Ida Smedley. Die Farbe jodhaltiger Verbindungen[3]). — Die Arbeit liefert Beiträge zur Frage, ob eine Strukturähnlichkeit für gefärbte J-haltige Verbb. besteht. Eine Untersuchung verschiedener Halogenverbb. des J zeigt, daß das J-Atom selbst wahrscheinlich als farblos anzusehen und die Färbung dem Zusammenwirken verschiedener Halogenatome zuzuschreiben ist. Aus einem Vergleich der J-Chloride kann man schließen, daß sich eine größere Tendenz zur Farbbildung zeigt, wenn das J-Atom nicht völlig gesättigt ist. Bei zweiwertigen Jodiden ist der Polymerisation wahrscheinlich ein Einfluß auf die Färbung zuzuschreiben. Bei Tri- und höherwertigen Jodiden ist die Färbung sowohl von den J-Atomen, als auch von ihrer Natur abhängig. In Kohlenwasserstoffderivaten müssen die drei J-Atome mit demselben C-Atom verbunden sein, um Färbung hervorzurufen. *Sf.*

Erich Müller. Quantitative Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor durch Elektrolyse[4]). — Das Verfahren besteht darin, daß Jodide in alkalischer Lsg. der Elektrolyse unterworfen werden. Es wird so kein freies Jod abgeschieden, sondern das Jodid in jodsaures Salz übergeführt. Wenn sämtliches Jodid in Jodat übergeführt ist, so läßt sich durch die jodometrische Bestimmung des letzteren das ihm entsprechende Jodid-J finden. Da Jodat durch Elektrolyse leicht wieder

---

[1]) Ber. 35, 1256—1257. — [2]) Daselbst, S. 2275—2285. — [3]) Chem. News 86, 188. — [4]) Ber. 35, 950—954.

zu Jodid red. wird, so ist es vorteilhaft, dem Elektrolyten 1 bis 2 cg K_2CrO_4 auf 100 ccm Lsg. zuzusetzen. Ferner empfiehlt es sich, als Anode ein platiniertes Pt-Blech zu verwenden, welches jedesmal vor einem neuen Versuche frisch platiniert wird. *Sf.*

E. Richard. Über ein Verfahren zur Bestimmung der löslichen Jodide [1]). — Vf. läßt auf Jodide eine Säure und ein Jodat im Überschuß einwirken: $5KJ + JO_3K + \text{Säure} = 6J + 3H_2O + \text{K-Salz}$. Hierbei werden aus dem Jodid $^5/_6$ des gesamten J in Freiheit gesetzt, welches durch $Na_2S_2O_3$ titrimetrisch bestimmt werden kann. Als Säure dient eine 4%ige $H_6C_4O_6$-Lsg., zum Neutralisieren eine 10%ige Na_2HPO_4-Lsg., und außerdem benutzt Vf. eine $^1/_2$%ige KJO_3-Lsg. Wenn 10 ccm einer 1%igen Jodidlsg. untersucht werden sollen, so setzt er 10 ccm der KJO_3-Lsg. und 10 ccm der $H_6C_4O_6$-Lsg. hinzu. Nach gutem Umschütteln und Hinzufügen von 20 ccm der Na_2HPO_4-Lsg. titriert er mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. (19,74 g in 1 Liter gelöst) bis zur Entfärbung der Fl. Hiernach ist die Berechnung leicht auszuführen. *Sf.*

V. Thomas. Volumetrische Bestimmung der Jodide in Gegenwart von Chloriden und Bromiden [2]). — Dieselbe Methode, welche Vf. zur Bestimmung des Tl auf volumetrischem Wege mittels KJ angegeben hat, kann durch eine Umkehrung des Verfahrens auch zu einer schnellen und genauen Bestimmung der Jodide dienen. Notwendig ist es hierzu, mit einem Überschuß an Tl-Salz zu arbeiten. Das J wird durch das Tl-Salz freigemacht und ist leicht durch einfaches Kochen auszutreiben. Folgende Rk. findet statt: $TlCl_3 + 2KJ = TlCl + 2KCl + J_2$. Wenn alles J ausgetrieben ist, bestimmt man das nicht red. Tl-Salz durch Titration. Geht man von einer bekannten Menge Tl-Salz aus, so ergibt der Unterschied zwischen dem in TlCl übergeführten $TlCl_3$ leicht den Gehalt der Fl. an Jodid. Diese Methode ist anwendbar, wenn neben den Jodiden auch Chloride vorhanden sind. Bei Ggw. von Bromiden darf man die Lsg. nicht überhitzen und muß durch einen Luftstrom die J-Dämpfe entfernen. *Sf.*

R. L. Taylor. Über unterjodige Säure [3]). — Im Gegensatz zu Orton und Blackmann, welche bei der Einw. von HgO auf J in wäss. Lsg. hauptsächlich in der Lsg. Jodat erhielten und nur geringe Mengen von Hypojodit, hat Vf. durch neue Versuche nachgewiesen, daß die vorgenannten Untersuchungen irrig sind. Schon in einer früheren Arbeit verwendete er wäss. J (1 : 5000) und erhielt 80 bis 90 Proz. der Ausbeute als Hypojodit. Die Menge des von ihm im Filtrat als HJO vorgefundenen J wächst mit der Feinheit der Verteilung des J und vermindert sich, je größer das Verhältnis von J zu dem angewendeten W. ist und je längere Zeit auf Schütteln und Filtrieren verwendet wird. Bei 2 Tln. pulverisiertem J zu 1000 Tln. W., während das Schütteln 15 Min. und das Filtrieren 10 Min. dauerte, erhielt Vf. Resultate, die nicht sehr von denen Ortons und Blackmanns abweichen. Wenn er dagegen gefälltes J benutzte und wenig über eine Minute Zeit zum Schütteln und Filtrieren brauchte, enthielt die filtrierte Fl. 44 bis 52 Proz. J als HJO und 5 bis 10 Proz. als Jodat. *Sf.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] **16**, 207—209. — [2]) Compt. rend. **134**, 1141—1143. — [3]) Chem. News **85**, 163.

R. L. Taylor. Über die Einwirkung des Jods auf Quecksilberoxyd [1]). — Nach einer früheren Arbeit des Vfs. enthält das Filtrat von gefälltem HgO und wäss. J bei möglichst schneller Arbeitsweise (Schütteln und Filtrieren) 80 bis 90 Proz. HJO, während Orton und Blackmann, welche ähnliche Versuche ausführten, nur eine geringe Menge von unterjodigsauren Salzen erhielten, in der Hauptsache aber Jodate. Hieraus schließt Vf., daß Orton und Blackmann die außerordentliche Unbeständigkeit der HJO nicht bekannt war. Außerdem benutzten diese gewöhnliches pulverisiertes J, welches nicht hinreichend fein verteilt ist, und arbeiteten viel zu langsam bei ihren Versuchen. Er selbst gebrauchte niedergeschlagenes J und führte seine Arbeiten so schnell wie möglich aus. Er fand so, daß bei 10- bis 25 mal soviel J im Verhältnis zum W. die Lsg. 44 bis 52 Proz. an HJO enthielt. *Sf.*

Erich Müller und O. Friedberger. Die Darstellung der freien Überjodsäure durch Elektrolyse [2]). — Vff. erreichten die Überführung von HJO_3 in HJO_4 durch Elektrolyse unter Anwendung von Anoden aus PbO_2. O entweicht nämlich erst bei höherer Temperatur an ihnen als an Anoden aus Pt, und das O-Potential kann hierbei so hoch steigen, wie es die Bildung der HJO_4 erforderlich macht. Verwendet wurde eine 50%ige Lsg. von HJO_3. Als Anode diente ein U-förmig gebogenes, mit PbO_2 überzogenes Pb-Rohr, welches 3,5 mm dick war. *Sf.*

Arthur A. Lamb. Die Umwandlung der Orthoperjodsäure in normale Perjodsäure [3]). — Der Theorie nach ist ein Zerfall der Orthoperjodsäure in H_3JO_5 (das Monohydrat), in die normale Säure HJO_4 und in das Anhydrid (J_2O_7) zu erwarten. Indem Vf. im Vakuum die Orthoperjodsäure dehydrierte, gelang es ihm, die HJO_4 darzustellen, sowie auch das J_2O_7. Ein 20- bis 25 stündiges Erhitzen der Säure bei 100° unter einem Druck von 12 mm liefert einen weißen Rückstand, dessen Gew. konstant bleibt. Nach der Analyse besteht er nur aus der normalen HJO_4. Während eine Steigerung der Temperatur auf 110° keine Änderung ergibt, werden bei 180° große Mengen von J_2O_7 gebildet. Beim Erhitzen unter atmosphärischem Druck zers. sich die normale HJO_4 viel leichter (schon bei der Siedetemperatur des Toluols) unter Bildung von J_2O_7. *Sf.*

Ferdinand Roques und August Gerngross. Darstellung von überjodsauren Salzen [4]). — Vff. machten die Beobachtung, daß auf einfache Weise Jodide in alkalischer Lsg. durch einen Überschuß von Hypochlorit direkt in Perjodate übergeführt werden können. 50 g KJ und 20 g NaOH werden in W. aufgelöst und mit einem großen Überschuß von NaClO versetzt. Nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade trübt sich die Fl., und es scheidet sich allmählich ein reichlicher Niederschlag von kristallisiertem Natriumparaperjodat ab. *Sf.*

Henri Moissan. Untersuchungen über Jodpentafluorid [5]). — Durch Überleiten des von HF befreiten F über trockenes J stellt Vf. unter Kühlen JF_5 dar. Farblose Fl., verdichtbar bei + 8° zu einer

[1]) Chem. News 86, 195. — [2]) Ber. 35, 2652—2659. — [3]) Amer. Chem. J. 27, 134—138. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 120—121. — [5]) Compt. rend. 135, 563—567, 1084.

Masse von campherartigem Aussehen, Sdp. 97°. Erst bei einer Temperatur zwischen 400 und 500° zers. sich die Masse in J und F, wahrscheinlich bilden sich hierbei noch niedrigere Fluoride des J. An der Luft, namentlich an feuchter, raucht die Fl. und greift die Atmungsorgane an. Im H-Strom ist sie unzers. destillierbar. Das JF_5 ist äußerst reaktionsfähig. Cl hat in der Kälte keinen Einfluß darauf, auch Br nicht, wohl aber in der Hitze. S, P, As, Sb wirken schon in der Kälte, ebenso C unter Bildung von CF_4. Während die Alkalimetalle äußerst heftig reagieren, bei Schmelztemperatur sogar explosionsartig, werden Ag, Fe, Mg nur bei 100° angegriffen. Bei der Einw. auf W. tritt unter geringer Erwärmung der Fl. eine Zers. ein im Sinne der Gleichung $2JF_5 + 5H_2O = J_2O_5 + 10HF$. SiO_2 und alle Silikate, selbst trockenes Glas, werden bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Völlige Zers. erleiden H_2SO_4 und HNO_3, letztere erst allmählich. Ähnliche Wirkungen sind auf die Lsgg. von KOH und NaOH zu beobachten. Organische Fll., wie Terpentinöl und Benzol, werden zers. *Sf.*

R. F. Weinland und F. R. Schlegelmilch. Über Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle[1]. — Außer den Chloriden der Erdalkalimetalle Be, Ca, Sr und Ba sind auch die Chloride zweiwertiger Schwermetalle Zn, Ni, Co, Mn imstande, mit JCl_3 Doppelsalze von der Formel $2JCl_3R'', 8H_2O$ zu bilden. Zu der gesättigten wäss. Lsg. des betreffenden Chlorids wird J zugesetzt (und zwar etwa um die Hälfte mehr, als die vorstehende Formel verlangt) und bei gewöhnlicher Temperatur so lange Cl eingeleitet, bis alles J in Lsg. gegangen ist. Die sich erwärmende Fl. kühlt man sodann unter weiterem Einleiten von Cl ab. Dieses Verfahren führt bei denjenigen Metallen, deren Jodate schwer l. sind, nicht zum Ziel, da sich das JCl_3 teilweise in HJO_3 und HCl zers. Zur Umwandlung der HJO_3 wird deswegen HCl in ganz bestimmter Menge hinzugefügt. Vff. erhielten so: $2JCl_3CoCl_2, 8H_2O$, hygroskopische, orangerote, leicht zersetzliche Nadeln; $2JCl_3NiCl_2, 8H_2O$, zeisiggrüne, leicht zersetzliche, feine Nadeln; diese Salze zerfallen beim Schütteln mit CCl_4: JCl_3 geht in Lsg., während das $CoCl_2$ bzw. $NiCl_2$ ungelöst bleibt; $2JCl_3MnCl_2, 8H_2O$, orangerote, leicht zersetzliche, feine Nadeln; $2JCl_3ZnCl_2, 8H_2O$, goldgelbe, leicht zersetzliche Nadeln; $2JCl_3BeCl_2, 8H_2O$, goldgelbe, sehr hygroskopische Nadeln, welche auch im Exsiccator in einer JCl_3-atm. nur wenige Stunden beständig sind; $2JCl_3SrCl_2, 8H_2O$, goldgelbe Nadeln (meistens mit etwas Jodat verunreinigt). *Sf.*

Schwefel. Selen. Tellur.

James Swinburne in London. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 134734][2]. — Das *Schwefelerz* wird unter Zusatz eines, aus schmelzbaren Chloriden eines schweren Metalles gebildeten Bades auf hohe Temperatur erhitzt und danach der Elektrolyse unterworfen. Das sich abscheidende Cl tritt, die Erze zerlegend,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 134—143. — [2]) Patentbl. 23, 1619.

an die Metalle und bildet wieder Chloride, während *S* frei und als Kondensat gewonnen wird. *Gthr.*

James George Whitlock in Richmond, V. St. A. Verfahren zur völligen Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande. [D. R.-P. Nr. 127565][1]). — Man destilliert die *Erze* in einer Atmosphäre von indifferenten Gasen und leitet hierbei die zur Oxydation des in den Erzen enthaltenen Metalles eben zureichende Menge 0 ein. *Gthr.*

Alexander Smith und Willis B. Holmes. Über den amorphen Schwefel[2]). — Der ideale Smp. des monoklinen S 119,25° wird durch Anwesenheit von *amorphem S* erniedrigt, der sich durch längeres Erhitzen des geschmolzenen S auf Temperaturen zwischen 130 und 448° bildet. Die Menge des amorphen S hängt von der Ggw. von Katalysatoren ab. Beim Durchleiten von trockener Luft, SO_2 und HCl bilden sich 34,5, 36,5 und 38,5 Proz. amorphen S. Stickstoff, CO_2, H_2S und NH_3 verhindern die Bildung, ebenso geringe Mengen KOH, während $H_2P_2O_7$ wiederum sehr günstig wirkt. Absolut reiner S dürfte demnach beim Erhitzen keinen amorphen S liefern und müßte den idealen Erstarrungspunkt 119,25° zeigen. *M.*

N. A. Orlow. Zur Frage der Existenz der blauen oder grünen Schwefelmodifikation[3]). — Vf. setzte seine früheren Untersuchungen[4]) über die blaue und grüne S-Modifikation fort. Er fand, daß die grüne Substanz auch beim Aufeinanderwirken von UO_2S auf S_2Cl_2 entsteht. Die grüne Substanz scheint ihm aber ein Gemisch der blauen S-Modifikation mit der gelben zu sein. Die grüne Substanz bildet sich nur bei Ggw. von Metallchloriden. Vf. studierte und erweiterte die Rkk., welche schon frühere Forscher beschrieben haben, z. B. die Rk. zwischen CS_2 und S_2Cl_2 bei Ggw. von $AlCl_3$ und $CdCl_2$, die Rk. von Caraves Gil, welche in der Einw. von heißem Äthylalkohol oder Aceton auf K-, Na- oder NH_4-Polysulfide besteht usw., und gelangte zu folgenden Resultaten: 1. Es sprechen viele Tatsachen zugunsten der Annahme, daß es eine besondere Modifikation des S gibt, die eine blaue oder (wenn sie mit gelbem S vermengt ist) grüne Farbe besitzt, sehr unbeständig ist und vorübergehend auf Metallchloriden fixiert werden kann, dauernd aber in einigen unorganischen Verbb. (Ultramarin, Schwefelsesquioxyd S_2O_3) und vielleicht in einigen organischen Verbb. (Methylenblau, Schwefelfarbstoffe) fixiert ist. 2. Diese S-Modifikation bildet sich besonders gern bei solchen Rkk., bei denen Dissoziationserscheinungen stattfinden, oder welche unvollständig verlaufen, z. B. bei der oben erwähnten Rk. von Caraves Gil, bei den Versuchen von Nöllner über das Glühen von KCNS für sich oder im Gemisch mit KOH, oder bei den Versuchen von Geitner über das Erhitzen von H_2S-W. in zugeschmolzenen Röhren. 3. Über die Struktur der blauen S-Modifikation läßt sich nichts bestimmtes sagen. Es ist aus verschiedenen Gründen anzunehmen, daß sie dem Ozon ähnlich konstituiert ist, S_3, und daß ihre Reindarst. auf dieselben Schwierigkeiten wie die Darst. des reinen Ozons stoßen wird. *Lw.*

---

[1]) Patentbl. **23**, 404. — [2]) Ber. **35**, 2992—2994. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 52—67. — [4]) Vgl. JB. f. 1901, S. 239.

Frank B. Carpenter. Analyse von rohem Schwefel[1]). — Vf. entfernt den Gips, der sich häufig im rohen Schwefel befindet, durch Auskochen mit verd. Salzsäure. *M.*

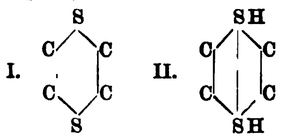
E. Mameli und A. Sanna. Über einige Änderungen am Stereometer von Say[2]). — An dem zur Ermittelung des Vol. von Schwefelblumen dienenden Stereometer von Say haben die Vff. einige Änderungen vorgenommen, wodurch eine größere Genauigkeit der Messungen erreicht wird. *Schr.*

Fred. W. Steel. Bemerkung über den Nachweis von Arsen und Selen im Schwefel[3]). — Zum Nachweis der beiden Elemente werden 200 g fein gemahlener S im Soxhletapp. durch CS_2 extrahiert. Der Rückstand wird mit 50 ccm konz. HNO_3 eingedampft, mit etwas HCl und H_2O aufgenommen, in ein Reagenzglas filtriert und nach dem Ansäuern durch viel HCl mit $SnCl_2$ reduziert. Ein dunkelbrauner Niederschlag deutet auf As und Se, die man durch Sublimation im einseitig geschlossenen Rohre getrennt nachweisen kann. Ist der S nur Sehaltig, so wird der Rückstand in konz. HNO_3 gelöst, nach dem Filtrieren bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen eingedampft und mit $SnCl_2$ behandelt, wodurch sich rote Flocken von Se abscheiden. *M.*

U. Antony. Über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen[4]). — Prioritätsansprüche. *M.*

A. Reutlinger. Über die Bestimmung von Schwefel in Steinkohle und Pyriten[5]). — Vf. vereinfacht die bisher nach den Vorschriften von Eschka, Hundeshagen, Antony und Luchesi übliche Methode der S-Bestimmung in Steinkohle und findet, daß die Bestimmung ganz bequem auszuführen ist, wenn man die Kohle (0,5 g) mit einem Gemisch von 1 g MnO_2, 0,5 g K_2CO_3 und 0,5 g MgO zusammenschmilzt. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ist die Verbrennung zu Ende. Man kann das Gemisch noch vereinfachen und nur MnO_2 ($1^1/_2$ g) und MgO ($1^1/_2$ g) auf 0,5 g *C* nehmen, ohne K_2CO_3. Ebenso läßt sich nach dieser Methode der *S* auch im Pyrit bestimmen (0,5 g Pyrit, 2 g MnO_2, 1 g K_2CO_3 und 1 g MgO). Versuche mit dem Gemisch, das bloß aus MnO_2 und MgO besteht, wurden beim Pyrit nicht gemacht. *Lw.*

G. S. Fraps. Die Bestimmung des Schwefels in Pflanzen[6]). — Beim Veraschen von Pflanzen geht S verloren, auch wenn man nach einer früheren Vorschrift des Vfs. in Ggw. von Calciumacetat arbeitet. Zur *Bestimmung des S* werden daher 5 g Substanz in einer kleinen Porzellanschale mit 20 ccm konz. HNO_3 erwärmt, nach dem Aufhören des Schäumens unter Zusatz von 10 ccm 5%iger KNO_3-Lsg. eingedampft und geglüht. Der Rückstand enthält SiO_2 und Sulfate. Die H_2SO_4 wird wie üblich bestimmt. *M.*



Albert Edinger und John B. Ekeley. Über die basischen Eigenschaften des Schwefels[7]). — In den Verbb., welche die Gruppe I enthalten, hat der S *basische Eigenschaften*, da diese Verbb. mit HNO_3 Tetranitrate, mit

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 832; Ref. Chem. Centr. 73, II, 476. — [2]) Gazz. chim. ital. 32, II, 211—213. — [3]) Chem. News 86, 135. — [4]) Gazz. chim. ital. 32, 572. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 457—461. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 346—348. — [7]) Ber. 35, 96—98.

Acetylchlorid salzsaure Salze, die am S acetyliert sind, liefern. Diese Verbb. enthalten daher die Gruppe II mit vierwertigem S und sind eine neue Gruppe von *Disulfinbasen* bzw. *Disulfoniumsalzen.* *M.*

F. W. Küster. Über das elektrochemische Verhalten des Schwefels [1]). — Platinelektroden in Lsgg. von Na_2S, die mit S gesättigt waren, zeigten gegen die Normalelektrode Spannungen, die von der Konz. an Na_2S abhängig waren. Für eine Normallsg. von Na_2S_5 erhält Vf. 0,6 Volt. Bei Anwendung von Ag-Elektroden war die Potentialdifferenz gegen die Normalelektrode 0,77 Volt. In beiden Fällen änderte sich die Spannung mit der Verdünnung, und zwar um 8,5 Millivolt bei einer Verdünnung um eine Zehnerpotenz. *M.*

J. N. Swan. Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff [2]). — Beschreibung eines App., der aus üblichen Laboratoriumsapp. leicht zusammen zu bauen ist und sonst nichts Neues bietet. *M.*

Domenico Ganassini. Neue Reaktion zum Nachweis von Schwefelwasserstoff [3]). — Vf. mischt eine Lsg. von 1,25 g Ammoniummolybdat in 50 ccm H_2O mit 2,5 g KSCN in 45 ccm H_2O und säuert mit 5 ccm konz. HCl an. Ein mit dieser Lsg. angefeuchtetes Fließpapier wird durch wenig H_2S violett bis intensiv rot gefärbt. *M.*

Konrad W. Jurisch. Über Verbrennen von Schwefelwasserstoffgas [4]). — Vf. weist auf verschiedene, in England angewendete Methoden zur *Beseitigung des H_2S* hin. In sehr verd. Form läßt man es von Eisenoxyd- oder Kalkreinigern absorbieren. Kleine Mengen H_2S in konz. Form kann man verbrennen. Mittelgroße Mengen, wie sie z. B. bei der Verarbeitung von Gaswasser stets in den Endgasen vorhanden sind, verbrennt man ebenfalls, läßt die SO_2 aber nicht, wie vorhin, in die Luft gehen, sondern leitet sie in Schwefelsäurekammern oder läßt sie durch H_2O über Kalkstein absorbieren. Die großen Mengen von H_2S, welche z. B. beim Chanceverfahren auftreten, verarbeitet man durch partielle Verbrennung im Clausofen auf S. *M.*

De Forcrand. Über die Zusammensetzung und Konstitution der Schwefelwasserstoffhydrate [5]). — Vf. hat früher Verbb. aus flüchtigen organischen Halogenverbb., H_2S und H_2O von der Formel $M.2H_2S.23H_2O$ aufgefunden. Mit Hilfe des Verhältnisses der Bildungswärme der einzelnen Gashydrate zur absoluten Temperatur berechnet Vf. für das *Chloroformschwefelwasserstoffhydrat* die Formel $CHCl_3.8(7)H_2O.2(H_2S.6H_2O)$. Chloroform und viele andere organische Halogenverbb. bilden Hydrate mit $7H_2O$. Die anderen organischen H_2S-Hydrate müssen daher die Formel $M.8(7)H_2O.2(H_2S.6H_2O)$ haben. *M.*

L. W. McCay. Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Arsensäure [6]). — Beim raschen Einleiten von H_2S in eine Lsg. von Arsensäure bilden sich nacheinander *Monosulfoxyarsensäure*, *Disulfoxyarsensäure* und wahrscheinlich auch *Trisulfoxyarsensäure*, worauf schließlich Arsenpentasulfid ausfällt. Ist H_2S in unzureichender Menge vorhanden, so zerfallen die Zwischenprodukte in arsenige Säure und

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 13, 496—499. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 476—478. — [3]) Boll. chim. farm. 41, 417—419; Ref. Chem. Centr. 73, II, 476—477. — [4]) Chem. Ind. 25, 255—256. — [5]) Compt. rend. 135, 1344—1346. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 661—667; Zeitschr. anorg. Chem. 29, 36—50.

Schwefel, und es wirkt der H_2S auf H_3AsO_3 unter Bildung von Arsentrisulfid ein. *M.*

E. Baud. Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit wasserfreiem Aluminiumchlorid [1]). — Erhitzt man Al_2Cl_6 in einem H_2S-Strome, so sublimiert ein Aluminiumchlorid mit wenig H_2S. Bei längerer Einw. wird langsam H_2S absorbiert. Durch Einw. von flüssigem H_2S auf Al_2Cl_6 erhält man bei tiefen Temperaturen die Verb. $Al_2Cl_6 . 2H_2S$, welche bei — 45° 1 Mol. H_2S abspaltet. Die Verb. $Al_2Cl_6 . H_2S$ ist bei gewöhnlicher Temperatur noch beständig. Ihr Dissoziationsdruck ist bei 60° gleich 1 Atm. Die Bildungswärme aus festem Al_2Cl_6 und gasförmigem H_2S beträgt 9450 cal. *M.*

F. W. Küster. Beiträge zur Chemie der Sulfide [2]). — Vf. nimmt auf Grund der Berechnungen über die Hydrolyse von Natriumsulfid und -polysulfiden an, daß Na_2S_2 und Na_2S_3 nicht existieren. Auch die Leitfähigkeit der Lsgg. mit 2 oder 3 At. S auf 1 Na_2S läßt sich nach der Mischungsregel aus der Leitfähigkeit von Lsgg. des Mono- und Tetrasulfids berechnen. *M.*

Dr. Albert Frank in Charlottenburg. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. [D. R.-P. Nr. 129861] [3]). — Man bedient sich einer möglichst neutralen *Bisulfitlsg.* als Kathodenflüssigkeit und als Anodenflüssigkeit der Lsg. eines Alkalis oder solchen Salzes, das bei der Elektrolyse ein basisches Ion zur Kathode wandern läßt. Dadurch lassen sich die großen Stromverluste durch sekundäre Zers. der freien *hydroschwefligen Säure* vermeiden. *Gthr.*

A. Lionel Landau. Die Konstitution des Schwefelsesquioxyds [4]). — Da das *Schwefelsesquioxyd* bei der Einw. von W. keine hydroschweflige Säure liefert, also nicht das entsprechende Anhydrid ist, und ferner einen sehr hohen Smp. besitzt, kommt ihm die Formel S_4O_6 zu, entsprechend der Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} SO_2-O \\ | \\ SO_2-O \end{array} \!\!> S=S.$$

M.

H. C. H. Carpenter. Die Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde [5]). — Bei der Einw. von SO_2 auf eine wäss. Suspension von $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_3$, $Co(OH)_3$ und $Ni(OH)_3$ erhält Vf. 96, 75, 36 und 0 Proz. der theoretischen *Ausbeute an Dithionsäure*. Die Ausbeute ist proportional der Bildungswärme der verwendeten Oxyde aus den Oxydulverbb. und Sauerstoff. Mit den Peroxyden des Baryums und Bleies bildet SO_2 nur die Sulfate. Baryumdithionat wird von SO_2 nicht angegriffen, während Bleidithionat zum Teil in Sulfit verwandelt wird. *M.*

U. Antony. Über die Bildung der Dithionsäure [6]). — Vf. verweist auf seine von Jul. Meyer [7]) nicht berücksichtigten Arbeiten über die Einw. von SO_2 auf Metallsulfate, nach denen sich H_2SO_4 und SO_2 zu Dithionat verbinden soll. *M.*

---

[1]) Compt. rend. 134, 1429—1431. — [2]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1901, S. 121—126; Ref. Chem. Centr. 73, II, 925—926. — [3]) Patentbl. 23, 651. — [4]) Chem. News 85, 11. — [5]) Chem. Soc. J. 81, 1—14; Proceed. Chem. Soc. 17, 212—213; vgl. auch JB. f. 1901, S. 246. — [6]) Gazz. chim. ital. 32, I, 514—517. — [7]) JB. f. 1901, S. 240.

Julius Meyer. Über die Bildung der Dithionsäure [1]). — Nach Antony [2]) sollen Ferro- und Ruthenosulfit Schwefelsäure unter Bildung der entsprechenden *Dithionate* aufnehmen. Für Ferro- und Manganosulfit trifft diese Annahme jedoch nicht zu und ist auch für Ruthenosulfit unwahrscheinlich. *M.*

L. Landes. Bürette zur raschen und genauen Ermittelung der schwefligen Säure (Proz. SO_2) im schwefligen Saturationsgase [3]). — Beschreibung des App., durch welchen ein bestimmtes Vol. *Saturationsgas* gemessen und dann durch Schütteln mit Kalilauge von SO_2 befreit wird. *M.*

E. Rupp. Zur Jodometrie der schwefligen Säure [4]). — Eine Lsg. von SO_2 läßt sich ebenso wie arsenige Säure in bicarbonat-alkalischer Lsg. mit Jodlsg. titrieren, wenn man die schweflige Säure mit überschüssiger Jodlsg. zusammenbringt und den Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Zurücktitration darf erst nach $^1/_4$ Stunde erfolgen, da die Oxydationsgeschwindigkeit des Sulfits wesentlich geringer ist als die der freien schwefligen Säure. *M.*

A. Berg. Die Bestimmung der schwefligen Säure durch titrierte Jodlösung [5]). — Zur Aufklärung der Ungenauigkeiten der SO_2-Bestimmung durch Jodlsg. hat Vf. die Versuche in geschlossenen Gefäßen und in einer CO_2-atm. vorgenommen und erhielt so stets richtige Resultate. Er nimmt deshalb an, daß die Fehler bei der Anwendung konz. SO_2-Lsgg. durch die leichte *Oxydation der* SO_2 durch den Luftsauerstoff bewirkt werden und nicht durch eine Zers. $3SO_2 + 2H_2O = S + 2H_2SO_4$. *M.*

Dr. Dupré jun. und W. Korn. Zur Bestimmung von Natriumthiosulfat, Natriumsulfit und Schwefelnatrium [6]). — Um in einer wäss. Lsg. *Sulfit* neben *Thiosulfat* zu bestimmen, kochen die Vff. längere Zeit mit Natriumacetat und Essigsäure, wodurch SO_2 frei gemacht und ausgetrieben, das Thiosulfat aber nicht zerlegt wird. Ist noch *Natriumsulfid* zugegen, so bestimmt man zuerst alle drei Salze durch Titration mit Jodlösung, indem man sie zu der mit Salzsäure angesäuerten Jodlsg. hinzufließen läßt. Aus einem anderen Teile der Lsg. fällt man dann den Sulfidschwefel durch Cd-Carbonat aus, bestimmt in einem Teile des Filtrates Sulfit und Thiosulfat und in einem anderen das Thiosulfat wie oben. *M.*

Juan Fages. Die Einwirkung von Sulfiten auf Nitroprussiate [Bödekersche Reaktion] [7]). — Sulfite lassen sich durch die rote Farbe nachweisen, welche durch eine ferrocyankaliumhaltige Lsg. von Nitroprussidnatrium und Zinksulfat erzeugt wird. Die rote Färbung rührt nach dem Vf. von der Einw. des Nitroprussidzinks auf das Sulfid her, wobei ein Überschuß von Nitroprussidnatrium die Rötung verbessert. Auch andere Nitroprussiate vermögen die Rk. zu geben. Die rote Farbe ist einem Additionsprod. der beiden Komponenten zuzuschreiben. Das Ferrocyankalium hat nur den Zweck, überschüssiges $ZnSO_4$ zu beseitigen, und ist im Überschuß ebenfalls schädlich. *M.*

---

[1]) Ber. 35, 3429—3430. — [2]) Vgl. das vorangehende Ref. — [3]) Chemikerzeit. 26, 968. — [4]) Ber. 35, 3694—3695. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1077—1083. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 225—226. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 26, 272.

Dr. Wilh. Majert in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid. [D. R.-P. Nr. 136870][1]). — Man läßt *Schwefeltrioxyd* auf *Zweifach-Chlorschwefel* in der Weise einwirken, daß man diese Einw. bei einer unter dem Sdp. des Schwefeltrioxyds liegenden Temperatur oder unter Druck stattfinden läßt. *Gthr.*

R. Knietsch. Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren [2]). — Vortrag. *M.*

C. Haeussermann. Zur Technologie des Anhydridverfahrens [3]). — Vf. weist darauf hin, daß die *Vanadinsäure*, die von E. de Haën-Hannover als Kontaktmasse zur SO_3-Darstellung benutzt wird, schon früher als *Sauerstoffüberträger* bekannt war. *M.*

Fr. Lüty und H. H. Niedenführ. Vergleichende Studien über die Rentabilität der Schwefelsäuregewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprozesses [4]). — Kostenberechnungen. *M.*

Gustav Keppeler. Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozeß [5]). — Zur *Kontaktmasse* eignen sich Substanzen, deren Oxyde bei gewisser Temperatur leicht durch SO_2 reduz., bei derselben Temperatur aber durch den O der Luft wiederum oxydiert werden. Die hierbei entstehenden Sulfate müssen ferner leicht SO_3 abspalten. Es werden Versuche im Hinblick auf diese drei Bedingungen in Aussicht gestellt. *M.*

Otto Sackur. Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure [6]). — Die Angabe von Clemens Winkler, daß bei der Darst. von SO_3 nach dem Kontaktverfahren das stöchiometrische Verhältnis $2SO_2 : O_2 = 2:1$ das günstigste sei, steht mit dem *Massenwirkungsgesetze* und mit den Befunden von Knietsch im Widerspruch. Ebenso ist die Angabe von Knietsch, daß eine Verdünnung der reagierenden Gase mit einem indifferenten Gase ohne Einfluß auf die Menge des Rk.-Prod. sei, nach dem Massenwirkungsgesetze unzutreffend. Die Ausbeute an SO_3 ist abhängig von der Temperatur, weil auch das Gleichgewicht $SO_3 : SO_2$ davon abhängt, und zwar liegt das Optimum bei Anwendung von Platinasbest bei 400 bis 450°. Für dieses Temperaturintervall ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch eine sehr günstige. Das entstandene SO_3 läßt sich durch H_2O nicht vollständig absorbieren, wohl aber durch eine H_2SO_4 von 97 bis 99 Proz. Eine 98%ige Schwefelsäure zeigt ein Maximum der Siedetemperatur, ein Minimum der Dampfspannung und ein Maximum des spez. Gew. Bei der Destillation geht diese Säure unverändert über, während bei gehaltreichen Säuren SO_3, bei den anderen H_2O zuerst überdest. Vf. nimmt mit Abegg an, daß eine Dissoziation, $2H_2SO_4 = H_2SO_4 . H_2O + SO_3$, auftritt. Durch Annahme dieser Dissoziation erklärt sich der langsame Tensionsabfall absoluter H_2SO_4 durch Zusatz von wenig H_2O, weil sich $H_2SO_4 . H_2O$ bildet. In dieser Säure ist kein SO_3 vorhanden, so daß die Lösungsfähigkeit dafür am größten sein muß. Da ferner kein H_2O in der 98%igen H_2SO_4

[1]) Patentbl. 23, 1714. — [2]) Chem. Ind. 25, 6—12, 34—41, 61; vgl. JB. f. 1901, S. 242. — [3]) Chemikerzeit. 26, 6—7, 76. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 242—257. — [5]) Daselbst, S. 809—811. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. 13, 77—82.

vorhanden ist, so wird das Schwefelsäureanhydrid nicht zum schwer l. S_2O_6 polymerisiert, wie dies bei der Anwendung von H_2O als Lösungsmittel geschieht, sondern geht als ll. SO_3 leicht in Lsg. *M.*

J. Brode. Die Gesetze vom chemischen Gleichgewicht und den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung auf die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids [1]). — *Elementare Darlegung* der einfachsten Gesetze der chemischen Statik und Dynamik und Versuch, dieselben auf den Schwefelsäurekontaktprozeß anzuwenden. *M.*

Firma E. de Haën in Hannover-List. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. [D. R.-P. Nr. 128616] [2]). — Man verwendet als Kontaktsubstanzen *Vanadinverbb.*, insbesondere *Vanadinsäure.* Nach längerem Überleiten des SO_2-Luftgemisches über Vanadinverbb. wirken diese noch mit unverminderter Stärke. *Gthr.*

Verein chemischer Fabriken in Mannheim und Dr. Adolf Clemm in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. [D. R.-P. Nr. 136134] [3]). — Man verwendet als Kontaktsubstanzen nacheinander *Eisenoxyd* und *Platin* unter Zwischenschaltung eines Filters zum Schutze der Platinkontaktmasse. *Gthr.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Absorption von Schwefelsäureanhydrid. [D. R.-P. Nr. 133933] [4]). — Die *Anhydriddämpfe* werden mit einer *Schwefelsäure* in innige Berührung gebracht, die durch regulierbare Verdünnung dauernd bei der Konz. von 97 bis 99 Proz. H_2SO_4 erhalten wird. *Gthr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Reaktivierung von Platinkontakt im Schwefelsäureanhydridkontaktprozeß. [D. R.-P. Nr. 135887] [5]). — Man reaktiviert den durch *As* vergifteten *Platinkontakt,* indem man den in den Kontakt einströmenden heißen Röstgasen so lange Wasserdampf beimischt, bis in den austretenden Reaktionsgasen As-Verbb. nicht mehr nachweisbar sind. *Gthr.*

G. Lunge und G. P. Pollitt. Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd [6]). — Für den *Umwandlungsgrad* von $SO_2 + O$ in SO_3 durch glühendes Eisenoxyd ist es praktisch gleichgültig, ob die Anfangsgase nur 2 Proz. oder bis 12 Vol.-Proz. SO_2 enthalten. Über 12 Proz. SO_2 hinaus wird die prozentische Umwandlung schlechter, und es verschlechtert sich auch die Wirkung der Kontaktmasse für geringere Gehalte an SO_2. Das durch Fe_2O_3 umzuwandelnde Gasgemisch muß so trocken sein, wie es durch gründliche Behandlung mit konz. H_2SO_4 erhalten werden kann, sonst wird die Kontaktmasse *„vergiftet“*. Die verwendete Fe_2O_3-Kontaktmasse darf nicht der Luft ausgesetzt werden. Eine Beimengung von CuO zum Fe_2O_3 ist günstig für die Umwandlung in SO_3. As_2O_3 wird von Fe_2O_3 bei hoher Temperatur vollständig aufgenommen. Das so behandelte Eisenoxyd mit 2,75 Proz. As zeigte gegenüber dem reinen Fe_2O_3 eine bedeutend vermehrte katalytische Wirkung zur Vereinigung von SO_2

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1081—1089. — [2]) Patentbl. 23, 469. — [3]) Daselbst, S. 1641. — [4]) Daselbst, S. 1578. — [5]) Daselbst, S. 1641. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1105—1113.

mit O. Auch bei kupferhaltigem Fe_2O_3 zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Kontaktwirkung durch Aufnahme von Arsen. Das *Optimum der Temperatur* für die Kontaktwirkung von reinem Eisenoxyd zur Bildung von SO_3 liegt bei 600 bis 620°. *M.*

G. Lunge. Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses [1]). — Vf. weist darauf hin, daß mehrere Versuche, die *Gesetze der allgemeinen Chemie* auf den *Schwefelsäureprozeß* anzuwenden, bisher ohne Erfolg geblieben sind. *M.*

Theodor Meyer. Zur Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses [2]). — Anläßlich einer Kritik Lunges kommt Vf. nochmals auf seinen diesbezüglichen Vortrag [3]) zurück. Nach einigen Bemerkungen bezüglich seiner theoretischen Betrachtungen über die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes beim Bleikammerprozeß, über Bezeichnung der salpetrigen Säure als Katalysator und die Wichtigkeit der Wärmeverhältnisse für die Beurteilung des Prozesses, geht er nochmals auf den praktischen Teil seiner Arbeit ein. Bezüglich der Ersparnisse bei Anwendung des Tangentialsystems sei wegen der Wichtigkeit der Konstruktion im einzelnen Bestimmtes noch nicht anzugeben, doch scheine Mehrleistung von 50 Proz. pro Raumeinheit nicht zu hoch gegriffen. Die Speisung mit Wasserstaub anstatt mit Dampf sei wegen der damit verbundenen Kühlung vorteilhaft, jedoch müsse für sehr feine Zerstäubung Sorge getragen werden, um vollständige Mischung zu erzielen. Schließlich werden die mit dem Tangentialsystem in zwei Betrieben erzielten Resultate zahlenmäßig angegeben. *Wg.*

Fr. Riedel. Zur Theorie des Bleikammerprozesses [4]). — *Polemik* gegen Lunges Anschauung, daß die bisherigen Versuche, die Sätze der allgemeinen Chemie auf das Bleikammerverfahren anzuwenden, ohne Erfolg geblieben seien. *M.*

E. Haagn. Der Bleikammerprozeß im Lichte der physikalisch-chemischen Theorien [5]). — Vf. betont die *Notwendigkeit* der physikalisch-chemischen Behandlung technischer Prozesse und weist die Einwendungen Fr. Riedels gegen die Schwefelsäuretheorie Lunges als unrichtig zurück. *M.*

G. Lunge. Zur Theorie des Bleikammerprozesses [6]). — Polemik gegen Th. Meyer und Fr. Riedel. *M.*

Fr. Riedel. Zur Theorie des Bleikammerprozesses [7]). — Besprechung der Erörterungen Lunges und Haagns. *M.*

G. Lunge. Erklärung [8]). — Vf. schließt seine Polemik gegen Fr. Riedel. *M.*

E. Haagn. Zur Theorie des Bleikammerprozesses [9]). — Polemik gegen Fr. Riedel. *M.*

Dr. Albert Friedlaender in Zaborze, O.-Schl. Verfahren zur Darstellung und Konzentration von Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 127985] [10]). — Wäss. H_2SO_4-Lsg. bzw. W. wird in Zellen elektrolysiert, während

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 145—154. — [2]) Daselbst, S. 278—281. — [3]) Vgl. JB. f. 1901, S. 242. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 462—465. — [5]) Daselbst, S. 583—585, 658. — [6]) Daselbst, S. 581—583. — [7]) Daselbst, S. 858—864. — [8]) Daselbst, S. 931. — [9]) Daselbst, S. 1135—1138. — [10]) Patentbl. 23, 428.

gleichzeitig SO_2 in die Anodenzellen geleitet wird. Kathoden- und Anodenräume sind durch gasdichte Zwischenwände voneinander getrennt, so daß jede Kommunikation ihres gasförmigen Inhalts verhindert ist. Der Zellinhalt kann unter Druck gehalten und die Reaktionswärme durch Kühlung beseitigt werden. Bei diesem Verfahren wird jede S-Abscheidung während der Elektrolyse verhindert. *Gthr.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung technisch eisenfreier rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung eiserner Absorptionsapparate. [D. R.-P. Nr. 133247] [1]. — Die Absorption des von Fe-Verbb. befreiten SO_3 wird mittels rauchender H_2SO_4 von über 27 Proz. an freiem SO_3 ausgeführt und das erhaltene Fe-freie Oleum unter Ausschluß von Fe verdünnt. *Gthr.*

Dr. Adolf Zanner in Brüssel. Verfahren zur Gewinnung hochkonzentrierter Schwefelsäure aus Kammer- bzw. Gloverturmsäure. [D. R.-P. Nr. 134661] [2]. — Konz. H_2SO_4 (über 60° Bé) wird gewonnen, indem zur Konz. schwächerer Säure die Wärme der den Röstöfen entströmenden schwefligsauren Gase innerhalb der Leitungskanäle zwischen Röstöfen und Gloverturm bzw. Kammer benutzt wird. *Gthr.*

G. Lunge. Zur Analyse des Schwefelkieses und zur Schwefelsäurebestimmung im allgemeinen [3]. — Vf. weist Angriffe gegen seine Methode der H_2SO_4-Bestimmung zurück. *M.*

E. Riegler. Eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Sulfate, der Schwefelsäure, der Carbonate und der Kohlensäure [4]. — Die Bestimmung beruht auf der vollständigen Fällung einer salzsauren Lsg. der Sulfate mittels eines Überschusses einer bestimmten Menge Chlorbaryumlsg. Der Überschuß des $BaCl_2$ wird als $Ba(JO_3)_2$ gefällt, das mit einer Lsg. von Hydrazinsulfat Stickstoff entwickelt: $Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4 . H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 3N_2$. Der entwickelte Stickstoff wird volumetrisch gemessen und mit einer kleinen Korrektion versehen. Carbonate und CO_2 werden durch $Ba(OH)_2$ gefällt; der Überschuß des $Ba(OH)_2$ wird in das Chlorid und dann in das Jodat übergeführt und wie vorhin mit Hydrazinsulfat behandelt. *M.*

A. Gawalowski. Volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen [5]. — Das vom Vf. angegebene volumetrische Verfahren [6] liefert unter Außerachtlassung gewisser Vorsichtsmaßregeln leicht falsche Resultate. Die zu bestimmenden Sulfate dürfen keine Ammoniumsalze enthalten. Die Normallsgg. dürfen höchstens $^1/_{10}$ n sein und auch die zu titrierende Sulfatlsg. darf höchstens 0,2 g Substanz gelöst enthalten. Sie muß ferner sd. heiß titriert werden. *M.*

A. Yasujuro Nikaido. Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in löslichen Sulfaten [7]. — Unter gewissen Bedingungen reagiert KJ mit $Pb(NO_3)_2$ in Ggw. von H_2SO_4 erst dann, wenn die H_2SO_4 als $PbSO_4$ ausgefällt ist, und vermag daher als Indicator zu dienen. Wegen der Löslichkeit des $PbSO_4$ muß in alkoh. Lsg. gearbeitet werden. Bei Anwesenheit von KJ tritt erst dann dauernde

---

[1]) Patentbl. **23**, 1272. — [2]) Daselbst, S. 1608. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 73—74. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 17—25. — [5]) Daselbst, S. 614—615. — [6]) JB. f. 1888, S. 2581. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 774—778.

Gelbfärbung durch Bildung von PbJ_2 ein, wenn die gesamte H_2SO_4 gefällt ist. Die Titration erfolgt mit $^1/_2$ n-$Pb(NO_3)_2$-Lsg. in $60^0/_0$iger alkoh. Lsg. bei Abwesenheit von HCl, HNO_3, $CH_3.COONa$. *M.*

Wolf Müller. Über eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure [1]). — Um freie oder gebundene H_2SO_4 titrimetrisch zu bestimmen, fällt Vf. die Schwefelsäure durch Zusatz von überschüssigem *Benzidinchlorhydrat* als schwer l. Benzidinsulfat aus und titriert die überschüssige Salzsäure des Benzidinchlorhydrats mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ zurück. *M.*

Dauvé. Über die Bereitung von eingestellten Schwefelsäurelösungen durch Elektrolyse [2]). — Elektrolysiert man eine Lsg. von $CuSO_4$, so entspricht das abgeschiedene Kupfer der freigewordenen Schwefelsäure. Indessen läßt sich aus der Gewichtszunahme der Kathode der *Schwefelsäuretiter* der Lsg. nicht berechnen, da sich das Cu zum Teil als Cu_2O abscheidet. *M.*

Frederic R. Mallet. Isometrische wasserfreie Sulfate von der Form $M''SO_4.R'_2SO_4$ [3]). — Vf. hat die Doppelsalze $MgSO_4.K_2SO_4$, $MgSO_4.Rb_2SO_4$, $MnSO_4.K_2SO_4$, $MnSO_4.Rb_2SO_4$, $MnSO_4.Tl_2SO_4$, $NiSO_4.K_2SO_4$ und $CoSO_4.K_2SO_4$ aus den Schmelzen dargestellt. Sie kristallisieren tetraëdrisch und gleichen den Doppelsalzen von der Formel $2M''SO_4.R'_2SO_4$. Einige dieser Salze nehmen an der Luft W. auf und gehen über in die Hydrate $M''SO_4.R'_2SO_4.6H_2O$. *M.*

Dr. A. Wohl und Otto Ruff in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Sulfurylchlorid. [D. R.-P. Nr. 129862] [4]). — Man erhitzt *Chlorsulfonsäure* in Ggw. von katalytischen Substanzen wie Hg, Sn, Sb oder deren Salzen bzw. Halogenverbb. *Gthr.*

Otto Ruff. Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei den Reaktionen des Sulfurylchlorids [Dissoziationskatalyse] [5]). — Aluminiumchlorid reagiert mit *Sulfurylchlorid* bei ungefähr 120° in umkehrbarer Weise nach dem Schema $AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3.SO_2 + Cl_2$. Die dabei entstehende Verb. $AlCl_3.SO_2$ dissoziiert in Sulfurylchloridlsg. wieder nach dem Schema $AlCl_3.SO_2 \rightleftarrows AlCl_3 + SO_2$. Das Resultat ist also starkes Auftreten von SO_2 und Cl_2, eine Erscheinung, welche Vf. als eine Vermehrung des Dissoziationsgrades des SO_2Cl_2 betrachtet. Dadurch erklärt sich die verstärkte chlorierende Wirkung des SO_2Cl_2 in Ggw. von $AlCl_3$. Die katalytische Wirkung des $AlCl_3$ gehört demnach nicht zu den „rein katalytischen“, da sich der Katalysator „am Gleichgewicht mit beteiligt“. Vf. nennt Katalysen, welche auf eine Vermehrung des Dissoziationsgrades einer der reagierenden Substanzen zurückzuführen sind, „*Dissoziationskatalysen*“. *M.*

L. A. G. Kaliumpersulfat [6]). — Beschreibung eines einfachen App. zur elektrochemischen Darst. von Kaliumpersulfat. *M.*

Erich Müller und O. Friedberger. Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma [7]). — *Kaliumpersulfat* läßt sich in saurer Lsg. ohne Diaphragma mit einer Strom-

---

[1]) Ber. **35**, 1587—1589. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **16**, 65—66. — [3]) Chem. Soc. J. **81**, 1546—1551. — [4]) Patentbl. **23**, 651. — [5]) Ber. **35**, 4453—4470. — [6]) Chem. News **86**, 256. — [7]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 230—236.

ausbeute von etwa 35 Proz. bei hoher kathodischer Stromdichte darstellen, *Ammoniumpersulfat* unter Zusatz von Chromat mit einer Ausbeute von 80 Proz., wenn man von einer neutralen Lsg. ausgeht und durch Zusatz von Schwefelsäure das entstehende NH_3 möglichst neutralisiert. Die sich so ergebende Ausbeute steht der mit Diaphragma zu erzielenden nicht nach, während die Spannung bedeutend niedriger ist (5,9 gegen 8 Volt). Die *Vermeidung eines Diaphragmas* macht die Darst. des Persulfats zu einem sehr bequemen Prozeß. *M.*

Czerkis. Neuer Kühlapparat zur Darstellung der Sulfomonopersäure [Carosches Reagens][1]). — Beschreibung des App., der längere Zeit Tempp. unter 0° zu halten vermag. *M.*

Henry E. Armstrong und T. Martin Lowry. Überschwefelsäuren[2]). — In der Caroschen Säure ist das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zur Schwefelsäure 1:1, so daß ihr die Formel H_2SO_5 zukommt. Der Überschwefelsäure entspricht das Verhältnis $H_2O_2:4SO_3$. Dem Ca-Salz der Caroschen Säure soll die Formel CaS_2O_9 zukommen, so daß die Vff. drei Überschwefelsäuren annehmen: $H_2O_2.4SO_3$, *Pertetraschwefelsäure*, $H_2S_2O_9$, *Perdischwefelsäure* und *Peranhydroschwefelsäure* (Carosche Säure), H_2SO_5. *M.*

Charles A. Peters und Seth E. Moody. Die Bestimmung der Persulfate[3]). — Vff. vergleichen verschiedene Methoden miteinander. Die Methode von Le Blanc und Eckardt (Reduktion des Persulfats durch Ferrosalz) ist einfach, schnell und genau. Die Reduktion durch arsenige Säure nach Grützner hat den Vorteil, daß man die gewöhnliche Arsenitlsg. anwenden kann, erfordert aber eine Korrektion. Die Methode von Mondolfo, durch Persulfat aus KJ-Lsg. J freizumachen, ist einfach und ziemlich schnell ausführbar, gibt aber leicht zu niedrige Resultate. Die Methode von Namias, der im Gegensatz zu Mondolfo in der Kälte arbeitet, dauert länger und gibt ebenfalls zu niedrige Resultate. Die Arseniat-Jodidmethode von Gooch ist genau, aber umständlich. *M.*

H. D. Dakin. Notiz über die Anwendung von Persulfaten in der Analyse[4]). — Vf. benutzt K- und NH_4-Persulfat, die sich leicht sehr rein darstellen lassen, um Mangansalze als Mangandioxydhydrat zu fällen und Chromsalze zu Chromaten zu oxydieren. Vielleicht lassen sich die Persulfate auch bei der Kjeldahl-Analyse verwerten. *M.*

N. Tarugi. Einwirkung der Caroschen Säure bei der Zerstörung der organischen Substanz[5]). — Um den *As-Verlust* bei der Zerstörung organischer Substanzen zu vermeiden, empfiehlt Vf. die Anwendung von Persalzen, besonders Ammoniumpersulfat und Kaliumpercarbonat. Man läßt die zu untersuchenden Substanzen (Eingeweide, Magen, Muskeln usw.) mit etwas H_2O und Kaliumpercarbonat 12 Stunden lang stehen, kocht und dekantiert. Die Fl. wird dann mit H_2SO_4 und Ammoniumpersulfat erhitzt, bis alles klar geworden ist, und auf As untersucht. *M.*

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 310. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 94—99. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 326—337. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 848; Ref. Chem. Centr. 73, II, 477. — [5]) Gazz. chim. ital. 32, II, 380—382.

N. Tarugi. Beitrag zum Studium der Persulfate[1]). — Die Persulfate zerfallen beim Erhitzen nach der Gleichung: $M_2S_2O_8 + H_2O = M_2SO_4 + H_2SO_4 + O$, so daß der *Persulfatgehalt* aus der Zunahme der Acidität bestimmt werden kann. Dieser Zerfall ist eine monomolekulare Rk., die unabhängig von der Bildung von SO_3 und O ist. Bei der Einw. von Persulfaten auf Cyankalium entsteht Kaliumcyanat. Bei der Einw. von $K_2S_2O_8$ auf Silbernitrat scheint sich das *Silbersalz der Caroschen Säure*, $SO_2(OAg)(O_2Ag)$, als schwarzer unl. Niederschlag zu bilden. *M.*

T. Slater Price. Notiz über die Wirkung von kolloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze[2]). — Kolloidales Platin zers. weder Lsgg. von Kalium- oder Ammoniumpersulfat noch von freier Überschwefelsäure. Die Zers. von H_2O_2 durch kolloidales Pt wird durch K- und NH_4-Persulfat nur schwach beschleunigt, durch freie Überschwefelsäure schwach verlangsamt. Carosche Säure, hergestellt durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf K-Persulfat, wird durch kolloidales Pt nur langsam zers., schneller in Ggw. von H_2O_2, und zwar wird sie durch H_2O_2 red. Die *Zusammensetzung der Caroschen Säure* wurde zu H_2SO_5 gefunden. *M.*

Edgar Wedekind. Über das Verhalten von Chlor- und Fluorwasserstoff gegen Sulfomonopersäure[3]). — Während HCl durch Sulfomonopersäure zu Chlor oxydiert wird, ist HFl durchaus beständig dagegen, so daß auch durch Behandeln des sogenannten trocknen Reagenses von Baeyer mit wasserfreier Flußsäure *kein freies Fluor* dargestellt werden kann. *M.*

H. Moissan und P. Lebeau. Studien über Schwefelfluoride und -oxyfluoride[4]). — Durch die Einw. gasförmigen, überschüssigen Fluors auf S erhält man ein Gemisch von Schwefelfluoriden. Läßt man dieses Gemisch mehrere Stunden über konz. Natronlauge stehen, so bleibt fast reines SF_6 zurück, welches man durch Abkühlen auf -80^0 kondensieren und so noch weiter reinigen kann. SF_6 ist ein farb- und geruchloses Gas, welches nicht verbrennt. Bei -55^0 kondensiert es sich zu einer weißen, kristallinischen Masse, welche leicht schmilzt und dicht über dem Smp. sd. In H_2O ist SF_6 wenig l. Bemerkenswert ist seine große Trägheit. Es reagiert nur sehr schwer mit H_2, O_2, S, Se, kaum mit den Halogenen. Die D. des SF_6 ist 5,03, während die Theorie 5,06 verlangt. Der Fluorgehalt wurde durch Einw. von Na-Dampf festgestellt und ergab den theoretischen Wert. Zur Darst. des *Thionylfluorids* SOF_2 eignet sich nicht die Einw. von F auf $SOCl_2$ bei niedrigen Temperaturen, weil hierbei auch andere Prodd. entstehen. Bequemer ist die Umsetzung mit AsF_3. Das Gemisch von AsF_3 und $SOCl_2$ entwickelt unter Erwärmung ein Gas, welches durch starke Abkühlung verflüssigt und gereinigt werden kann. SOF_2 ist ein farbloses Gas, welches an feuchter Luft raucht und unangenehm riecht. Sdp. ist -32^0. Die D. wurde zu 2,94 gefunden, während der theoretische Wert

---

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II, 383—392. — [2]) Ber. 35, 291—294. — [3]) Daselbst, S. 2267—2269; Bull. soc. chim. [3] 27, 512—514. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 26, 145—178; Bull. soc. chim. [3] 27, 230—236, 236—240, 240—246, 246—254.

2,97 ist. In $AsCl_3$, Benzin und Terpentinöl ist SOF_2 l. Beim Erhitzen tritt allmählich Zers. ein, in Glasröhren unter Bildung von SiF_4. Durch H_2O wird SOF_2 in SO_2 und HF zerlegt. Die Analyse erfolgte durch Erhitzen mit H_2O und ergab die theoretischen Werte. Bei der Einw. von gasförmigem F auf SO_2 entsteht SO_2F_2, *Sulfurylfluorid*, welches bei — 52° sd. und bei — 120° erstarrt. Seine D. entspricht dem theoretischen Werte 3,53, und auch die Analyse bestätigte diese Formel. Wegen seiner großen Beständigkeit und Reaktionsträgheit steht es dem SF_6 sehr nahe. *M.*

Emerson Mac Ivor. Über das Verhalten des Schwefels zum Jod und über die Jodide des Schwefels [1]). — Das Prod., welches man beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen S und J erhält, ist nicht die chemische Verb. S_2J_2, sondern ein homogenes Gemisch der beiden Elemente, das durch Auflösen in CS_2 und Auskristallisieren teilweise getrennt werden kann. Das Jod kann auch leicht durch A., KJ und KOH extrahiert werden. Bei der Einw. von H_2S auf Jodtrichlorid entsteht die Verb. S_3J_2 als rötlich braunes Pulver. *M.*

R. Boulouch. Über die unterhalb 100° entstehenden Gemische von Schwefel und Phosphor [2]). — Vf. hat das *Schmelzdiagramm* der Schwefel-Phosphormischungen festgelegt. Die Schmelzkurven geben keinen Anhalt für das Auftreten einer Verb. zwischen den beiden Komponenten. Das Eutecticum schmilzt bei + 9,8° und enthält 77,2 Proz. P. *M.*

Julius Meyer. Das Atomgewicht des Selens [3]). — Pettersson und Ekman [4]) haben das Atomgewicht des *Selens* zu 79,08, Victor Lenher [5]) zu 79,329 und 79,285 gefunden. Vf. löste reines Ag in reiner HNO_3. Selenige Säure wurde aus Se gewonnen, das aus reinem sublimierten SeO_2 mittels Hydrazinsulfat durch Reduktion gewonnen wurde. Durch Fällen dieser selenigen Säure mit $AgNO_3$ wurde reines *Silberselenit* gewonnen, mehrmals umkristallisiert, gewaschen und getrocknet. Es stellt ein weißes, fein kristallinisches Pulver dar, wurde in reinem CNK gelöst und das Ag in einer mattierten Pt-Schale elektrolytisch abgeschieden. Durch Berechnung aus den niedergeschlagenen Ag-Mengen ergab sich das Atomgewicht des Se aus 5 Bestimmungen im Mittel zu 79,21. *Gthr.*

William Jackson Pope und Allen Neville. Asymmetrische, optisch-aktive Selenverbindungen und die Sechswertigkeit des Selens und Schwefels [6]). — Vff. stellen als erstes gemischtes Selendialkyl das *Phenylmethylselenid* durch Behandeln von Phenylnatriumselenid mit Methyljodid dar und führen dies durch Erwärmen mit Bromessigsäure in *Phenylmethylselenetinbromid* über, $(CH_3)(C_6H_5)Se(Br)CH_2.COOH$. Diese Verb. ist optisch-aktiv und zwar wurde das Drehungsvermögen des d-Phenylmethylselenetinions zu $[M]_D = + 60,8°$ bestimmt. Es wurden ferner die Salze des Selenetins mit Platinchlorid bestimmt, $[M]_D = + 55,0$ und $- 54,3°$, und mit Mercurijodid. Als optisch-aktiv erwiesen sich auch die Verbb. des *Methyläthylphenacylthetins* mit Pikrin-

---

[1]) Chem. News 86, 5—7. — [2]) Compt. rend. 135, 165—167. — [3]) Ber. 35, 1591—1593; Zeitschr. anorg. Chem. 31, 391—400. — [4]) Ber. 9, 1210. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 555; JB. f. 1898, S. 408. — [6]) Chem. Soc. J. 81, 1552—1563.

säure, $PtCl_4$, HgJ_2, $HgCl_2$. In den Mercuriverbb. scheinen Se und S sechswertig zu sein. *M.*

R. W. Wood. Absorption, Dispersion und Oberflächenfarbe des Selens [1]). — Festes Selen zeigt starke *Absorption* von der D-Linie bis ins Ultraviolett. Von $\lambda = 0{,}00075$ mm an wurden Selenprismen benutzt. Unterhalb 0,0006 mm wurden die Brechungsindizes mittels eines *Interferometers* bestimmt. Die *Refraktionskurve* beginnt mit $n = 2{,}6$ bei $\lambda = 0{,}00075$, erreicht ein Maximum mit 3,13 bei $\lambda = 0{,}00050$ und fällt dann bei $\lambda = 0{,}00040$ auf $n = 2{,}9$. Die Extinktionskurve zeigt keinen Wendepunkt. Die *Oberflächenfarbe* ist am deutlichsten, wenn der Einfallswinkel dem Polarisationswinkel nahe kommt, und wechselt bei Vergrößerung des Einfallswinkels von Grünlichweiß durch Blau nach Tiefviolett. *M.*

A. Gutbier. Über das flüssige Hydrosol des Selens [2]). — Das feste und flüssige *Hydrosol des Selens* entsteht bei der Reduktion einer verd. Lsg. von SeO_2 durch sehr verd. Hydrazinhydratlsg. Auch Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphorige Säure sind als Reduktionsmittel zu verwenden. *M.*

W. E. Ringer. Mischkristalle von Schwefel und Selen [3]). — Geschmolzenes Se und geschmolzener S mischen sich in jedem Verhältnis. Bei mehr als 10 Proz. Se tritt nur schwierig Kristallisation ein. Die kristallinisch gewordenen Mischungen bilden wahrscheinlich keine Verbb., sondern nur 3 Reihen von *Mischkristallen.* Dem monoklinen S entsprechen monokline Mischkristalle von 0 bis 27 Atomproz. Se. Einer anderen monoklinen S-Modifikation entsprechen die monoklinen Mischkristalle von 50 bis 82 Atomproz. Se. Dem metallischen Selen entsprechen die hexagonal-rhomboëdrischen Mischkristalle von 87 bis 100 Atomproz. Se. Die monoklinen Mischkristalle der ersten Reihe erleiden beim Abkühlen zwischen 95,5 und 75° eine Umwandlung in rhombische Mischkristalle, dem rhombischen S entsprechend. Bei gewöhnlicher Temperatur besteht eine Reihe rhombischer Mischkristalle mit 0 bis 10 Atomproz. Se, eine monokline Reihe Mischkristalle der zweiten Reihe mit 55 bis 75 Atomproz. Se und eine hexagonal-rhomboëdrische Reihe von Mischkristallen mit 90 bis 100 Atomproz. Se. *M.*

K. Friedrich. Über eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Selens [4]). — Das aus möglichst verd. Lsg. in der üblichen Weise gefällte Selen wird nach sorgfältigem Auswaschen mit 10 ccm Ammoniak und 25 ccm 0,1 n-$AgNO_3$-Lsg. versetzt und so lange gekocht, bis die rote Farbe des Selens in die schwarze des Selensilbers übergegangen ist. Tritt darauf keine Abscheidung von Silberselenit ein, so wird noch $AgNO_3$-Lsg. hinzugefügt. Das ausgeschiedene Silberselenit wird nach dem Abkühlen durch Zusatz von HNO_3 in Lsg. gebracht und nach Zusatz von 2 bis 5 ccm Eisenlsg. gegen Rhodanammoniumlsg. titriert. 1 ccm Silbernitrat entspricht 5,914 mg Selen. *M.*

H. Pélabon. Einwirkung von Wasserstoff auf Sulfide und Selenide [5]). — Behandelt man ein Sulfid oder Selenid bei höheren Tempe-

---

[1]) Phil. Mag. [6] 3, 607—622; Chem. News 85, 116. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 106—107. — [3]) Daselbst, S. 183—218. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 852—856. — [5]) Ann. chim. phys. [7] 25, 365—432.

raturen im geschlossenen Gefäße mit H_2, so stellt sich ein von der Temperatur abhängiges *Gleichgewicht* zwischen dem Sulfid (Selenid), Wasserstoff, H_2S (H_2Se) und dem freien Metalle ein. Der Prozentgehalt ϱ des Gases an H_2S(H_2Se) wird durch plötzliche Abkühlung des Systems fixiert und durch Absorption durch H_2O bestimmt. Beim Ag_2S sinkt der H_2S-Gehalt des H_2 mit steigender Temperatur. Silber zersetzt H_2Se bei 540° und 620° vollständig unter Bildung von Ag_2Se. Analoge Resultate ergaben sich bei HgS, HgSe, As_2S_2, As_2S_3, As_2S_5, As_2Se_2, As_2Se_3, Sb_2S_3, BiS und BiSe. *M.*

de Forcrand und Fonzes-Diacon. Einige physikalische Eigenschaften des Selenwasserstoffs [1]. — Ganz *reiner und trockener Selenwasserstoff* läßt sich durch Einw. von wenig H_2O auf Al_2Se_3 über Quecksilber herstellen. Unterhalb — 40° kondensiert sich das Gas zu einer farblosen Fl., welche bei 760 mm bei — 42° siedet. Die D. des flüssigen H_2Se ist bei der Siedetemperatur 2,12. Der Smp. liegt bei — 64°. Die Löslichkeit in reinem W. ist bei 13,2° 3,31, bei 4° 3,77, bei 9,65° 3,43 und bei 22,5° 2,70. Durch die Wirkung des Lichtes und von Hg wird H_2Se langsam zers. *M.*

de Forcrand und Fonzes-Diacon. Über die Dampftensionen des Selenwasserstoffs und die Dissoziation seiner Hydrate [2]. — Die *Tension des Selenwasserstoffs* ist bei — 42° 1 atm., bei — 30° 1,75, bei + 0,2° 4,5 und bei + 30,8° 12 atm. Die Verdampfungswärme ergab sich zu 4740. Nach der Troutonschen Regel ist der Quotient aus Verdampfungswärme und absoluter Siedetemperatur gleich 20,52, so daß die Moll. nicht polymerisiert sind. Aus einer gesättigten Selenwasserstofflsg. scheidet sich bei + 5° ein farbloses Hydrat aus, dessen Tensionen bestimmt wurden. Über 30° ist das Hydrat nicht beständig. Die Bildungswärme des Hydrats ist 16820 cal. *M.*

de Forcrand und Fonzes-Diacon. Vergleich der Eigenschaften des Selen- und des Schwefelwasserstoffs [3]. — Vff. haben verschiedene Eigenschaften des H_2S neu bestimmt und mit denen des H_2Se verglichen. Beide Verbb. verhalten sich außerordentlich ähnlich. *M.*

de Forcrand und Fonzes-Diacon. Untersuchungen über die Wasserstoffverbindungen der Metalloide der zweiten Gruppe [4]. — Zusammenfassung der in den früheren Arbeiten gegebenen Resultate. *M.*

J. Schindelmeiser. Verhalten der selenigen Säure bei der Marshschen Arsenprobe [5]. — Die Versuche des Vfs. führten zu einem anderen Ergebnis wie diejenigen von O. Rosenheim [6] bzw. von Berry [7]. Als Vf. naszierenden H (aus Zn und H_2SO_4) auf eine Lsg. von SeO_2 in W. einwirken ließ, überzog sich das Zn mit einer braunen Schicht und in der Fl. waren braunrote Flöckchen suspendiert. Ähnlich verhielt sich platiniertes Zn. Der Niederschlag erwies sich als ein Gemisch von Se mit einer SeZn-Verb. Einw. von SeO_2 auf Al in Ggw. von NaOH oder auf aktiviertes Al und W. gab im ersten Fall Flocken von red. Se, im zweiten Fall war das Al mit einem roten Beschlag überzogen. Gleich-

---

[1] Compt. rend. **134**, 171—173. — [2] Daselbst, S. 229—231. — [3] Daselbst, S. 281—283. — [4] Ann. chim. phys. [7] **26**, 247—271. — [5] Zeitschr. öffentl. Chem. **8**, 306—309. — [6] Chem. News **83**, 277—280; vgl. JB. f. 1901, S. 283. — [7] Chem. Soc. Ind. J. **20**, 322—323; vgl. JB. f. 1901, S. 283.

zeitige Ggw. von SeO_2 und As bei der Marshprobe gab einen dicht haftenden Beschlag auf dem Zn, der die Entw. von AsH_3 hemmt. Hört die Bildung des Niederschlages auf, so beginnt die Entw. von AsH_3. Eine Verb. des Se mit As sowie H_2Se konnte Vf. nicht konstatieren. *Tr.*

Julius Meyer. Zur Kenntnis des Selens I[1]). — Die angeblichen Verbb. P_4Se und P_2Se sind keine chemischen Individuen, sondern Auflsgg. von Selen in gelbem Phosphor. Als *chemische Verbb.* sind P_4Se_3 und P_2Se_5 zu betrachten. Der Körper P_2Se_3 läßt sich durch Dest. in die beiden anderen Verbb. zerlegen, ist aber trotzdem wohl eine chemische Verb. *M.*

R. W. Emerson Mac Ivor. Über einige Tellurmineralien und die Einwirkung von Schwefelmonochlorid darauf[2]). — Vf. behandelt *Gediegen-Tellur* und *Calaverit* mit überschüssigem S_2Cl_2 und erhält so $TeCl_4$ in fast quantitativer Ausbeute. *M.*

Camille Vincent. Gegenwart von Tellur in amerikanischem Silber[3]). — Vf. fand, daß einige *Silberbarren* amerikanischen Ursprungs außerordentlich spröde waren und beim Hämmern Risse bekamen. Beim Schmelzen unter Kaliumnitrat verschwanden diese Eigenschaften. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß Tellur vorhanden war, Selen aber fehlte. Es scheint also, daß diese Silberbarren aus hessithaltigen (Ag_2Te) Erzen gewonnen worden sind. *M.*

A. Gutbier. Untersuchungen über das Tellur[4]). — Vf. gibt *Analysen verschiedener Rohtellursorten.* Zur Darst. chemisch reinen Tellurs fällt er dasselbe aus reinster Tellursäure durch Hydrazinhydrat oder durch Salzsäure und Schwefeldioxyd. Er führt ferner die Tellursäure durch vorsichtiges Erhitzen in Tellurdioxyd über und red. dieses im Wasserstoffstrome. Nach dem Umdestillieren im H-Strome erhält man ein sehr reines Prod. Das *chemisch reine Tellur* löst sich nicht in reinem Methylenjodid auf, sondern nur in jodhaltigem. Im Gegensatz zum frisch gefällten Tellur wird dieses reinste Prod. auch im pulverisierten Zustande durch den Luftsauerstoff nicht oxydiert. Beim Auflösen von Te in heißer konz. H_2SO_4 bildet sich Pyrotellurylsulfat, $SO_3 . 2TeO_2$. Eine Verb. KCNTe konnte nicht dargestellt werden. Beim Mischen von Tellursäure- und Rhodansalzlsgg. scheinen Verbb. zu entstehen, die jedoch nicht charakterisiert werden konnten. *M.*

A. Gutbier. Über das Atomgewicht des Tellurs[5]). — Sorgfältigst *gereinigte Tellursäure* wurde als solche durch Hydrazinhydrat red., zum Teil erst durch Erhitzen in reinstes Dioxyd übergeführt, und dieses red. Als Mittel ergab sich das Atomgewicht 127,51 für Te, welches als ein einheitliches Element betrachtet werden muß. *M.*

A. Scott. Das Atomgewicht des Tellurs[6]). — Durch *Titration des Trimethyltelluroniumbromids* $(CH_3)_3TeBr$ gegen $AgNO_3$ erhält Vf. das Atomgewicht des Te im Mittel zu 127,74 (O = 16). *M.*

Giovanni Pellini. Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs[7]). — Hierüber wurde bereits berichtet[8]). *M.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 258—264. — [2]) Chem. News **86**, 308. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 23—24. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 31—50; vgl. auch JB. f. 1901, S. 246 f. — [5]) Ann. Chem. **320**, 52—65. — [6]) Chem. News **85**, 235. — [7]) Gazz. chim. ital. **32**, I, 131—164. — [8]) Vgl. JB. f. 1901, S. 246.

A. Gutbier. Über kolloidales Tellur[1]). — Bei der Reduktion von Tellursäure durch sehr verdünnte Hydrazinlsgg. entsteht das *Hydrosol des Tellurs*, welches in einer braunen und in einer blaugrauen bis stahlblauen Modifikation erhalten werden kann. Beim Verdunsten der flüssigen Hydrosole bleibt ein mattgrauer Rückstand, der zum größten Teil Hydrogel ist. *M.*

A. Gutbier. Nachtrag zu der Mitteilung „Über kolloidales Tellur[2]). — Vf. hat das *Hydrosol des Tellurs* auch bei Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat und von unterphosphoriger Säure als Reduktionsmitteln erhalten können. Auch verd. Lsgg. von SO_2 und Natriumbisulfit lassen sich verwenden, und zwar erhält man dann meistens das *braune Tellurhydrosol.* *M.*

O. Rosenheim. Die Zersetzung von Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmel- und ihr Einfluß auf den biologischen Nachweis des Arsens[3]). — Selen- und Tellurverbb. werden durch Penicillium brevicaule unter Entw. eines charakteristischen Geruches zersetzt, und zwar riecht die tellurhaltige Substanz nach Knoblauch, die selenhaltige nach Skatol. Es können so noch 0,01 mg Substanz in 1 ccm Fl. nachgewiesen werden. Elementares Se und Te werden durch Schimmelpilze nicht verarbeitet, im Gegensatze zum elementaren As. Zum Nachweis der beiden Elemente empfiehlt Vf. sterilisierte Brotkrumen, welche mit der zu untersuchenden sterilen Fl. versetzt und dann infiziert werden. Beim biologischen Nachweis des As muß auf die Ggw. von Se und Te Rücksicht genommen werden. *M.*

G. Frerichs. Zur quantitativen Bestimmung des Tellurs[4]). — Tellurdioxyd und tellurige Säure lassen sich in Ggw. von H_2SO_4 durch SO_2 *nicht quantitativ* red. Auch bei Anwesenheit von viel konz. HCl ist mehrstündiges Einleiten von SO_2 unter Erhitzen erforderlich. Auch durch Jodwasserstoff wird keine quantitative Fällung des Te bewirkt, wohl aber durch SO_2 und HJ zusammen. Durch gleichzeitige Anwendung von SO_2 und Jodkalium erhält man das Te als schwarzflockigen Niederschlag, der leicht gewogen werden kann. Nicht ganz so energisch wie HJ wirkt HBr, wenn auch noch stärker wie HCl. *M.*

A. Gutbier. Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Tellurs mit unterphosphoriger Säure[5]). — Die zu analysierende vier- oder sechswertige Tellurverb. wird in verd. HCl gelöst und in der Wärme mit dem gleichen Vol. einer 50%igen Lsg. von unterphosphoriger Säure versetzt. Darauf wird bis zum Klarwerden der Fl. erhitzt und das ausgeschiedene Te in einen Neubauerschen Platintigel abfiltriert. *M.*

A. Gutbier. Über neue quantitative Trennungsmethoden des Tellurs vom Antimon[6]). — Die salzsaure und salpetersäurefreie Lsg. von Te und Sb wird mit frisch bereiteter Weinsäurelsg. versetzt und mit verd. angewärmtem Hydrazinhydrat behandelt, wodurch nur Tellur ausfällt, das abfiltriert werden kann. Das Sb wird durch H_2S als Pentasulfid gefällt und in das Trisulfid übergeführt, welches sich zur quantitativen Bestimmung gut eignet. Die Benutzung von Hydroxyl-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 51—54. — [2]) Daselbst, S. 91. — [3]) Chem. News **86**, 10. — [4]) J. pr. Chem. [2] **66**, 261—262. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 295—297. — [6]) Daselbst, S. 260—271.

aminchlorhydrat zur Reduktion der Tellurverbindungen ist nicht empfehlenswert. *M.*

de Forcrand und Fonzes-Diacon. Über einige physikalische Eigenschaften des Tellurwasserstoffs[1]). — Versuche, reinen H_2Te durch Einw. von H_2O auf Al_2Te_3 zu gewinnen, lieferten, auch bei Ausschluß von Luft, stets nur ein wasserstoffhaltiges Prod. Der Smp. des H_2Te liegt bei — 48°, der Sdp. bei 0°. Die D. des flüssigen H_2Te ist beim Sdp. 2,57 und das Molekularvol. $P.M:D = 49{,}75$. *M.*

A. Gutbier und F. Flury. Über die Tellursäure[2]). — Zur Darstellung von *Tellursäure* benutzt Vf. die Staudenmaiersche Methode der Oxydation des Tellurs durch Salpeter- und Chromsäure. Beim Konzentrieren von unreinen Tellursäurelsgg. wurde einige Male die Abscheidung amorpher Stoffe beobachtet, welche vielleicht schwer l. Hydraten der Tellursäure entsprechen. Es scheint verschiedene Hydratstufen der Tellursäure zu geben. *M.*

A. Gutbier. Über einige Salze der Tellursäure[3]). — Vf. stellt die schon lange bekannten *Salze* $K_2TeO_4 . 5 H_2O$, $K_2TeO_4 . 2 H_2O$ und $Na_2TeO_4 . 2 H_2O$ von neuem dar und beschreibt die *Fällungsprodd.* des tellursauren Kaliums mit Ceriammoniumnitrat, Thoriumnitrat, Uranylacetat und Zinkchlorid als tellursaures Ceroxyd, Thorium-, Uranyl- und Zinktellurat ohne Angabe von Analysen. Er beschreibt ferner von neuem die schon bekannten *Silbertellurate* Ag_2TeO_4 und Ag_6TeO_6. Versuche, die *Ester der Tellursäure* darzustellen, gelangen auch ihm nicht. *M.*

A. Gutbier. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Sauerstoffverbindungen des Selens und des Tellurs[4]). — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Lsgg. von SeO_2 entsteht das gut kristallisierende *selensaure Phenylhydrazin* $(C_6H_5 . NH . NH_2)_2 . H_2SeO_4$. *M.*

Victor Lenher. Tellurtetrachlorid[5]). — Bei der Einw. eines Überschusses von S_2Cl_2 auf metallisches Tellur bildet sich unter Abscheidung von S *$TeCl_4$* in weißen, nadelförmigen Kristallen, welche in der Kälte in Schwefelchlorid unl., in der Wärme nur wenig l. sind. An feuchter Luft bildet sich allmählich Oxychlorid und bei viel W. TeO_2. Beim Erwärmen mit Te erhält man $TeCl_2$. Zur Darst. des reinen $TeCl_4$ ist diese Methode sehr geeignet. *M.*

A. Gutbier und F. Flury. Über die Verbindungen des Tellurs mit Jod[6]). — J und Te lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Eine Verb. TeJ_2 konnte nicht erhalten werden. Durch Reduktion von Tellursäure durch HJ entsteht TeJ_4 in reinem Zustande. TeJ_4 wird durch W. in HJ und TeO_2 zerlegt. Ebenso wirkt A. zers. Durch Erhitzen wird das J ausgetrieben. Durch Auflösen des TeJ_4 in verd. Alkalien und Ansäuern wird das gesamte J frei gemacht und kann gegen Thiosulfat titriert werden. *M.*

A. Gutbier und F. Flury. Untersuchungen über die Verbindungen von Schwefel und Tellur[7]). — Vff. bestätigen, daß aus Lsgg. von Tellur-

---

[1]) Compt. rend. **134**, 1209—1212. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 96—105. — [3]) Daselbst **31**, 340—351. — [4]) Daselbst **32**, 257—259. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 188—190. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 108—114. — [7]) Daselbst, S. 272—291.

säure und telluriger Säure durch H_2S keine Tellursulfide, sondern Gemische von S und Te gefällt werden. *M.*

A. Gutbier. Studien über kolloidale Sulfide [1]. — Beim vorsichtigen Einleiten von wenig H_2S in stark abgekühlte Lsgg. von vierwertigen Tellurverbb. bildet sich eine kolloidale Lsg., welche nach dem Vf. angeblich das *Hydrosol des* TeS_2 enthält. Auf entsprechende Weisen will er Lsgg. der *Hydrosole von* TeS_3 *und* SeS_2 erhalten haben. *M.*

Henry Fay und Harrison Everett Asehy. Die Legierungen von Antimon und Tellur [2]. — Das Maximum der *Schmelzpunktskurve* liegt bei 629° und entspricht der Verb. Sb_2Te_3. Tellur und Antimon sind nicht isomorph. *M.*

A. Gutbier. Über die Verbindungen des Tellurs mit Wismut und die quantitative Trennung beider Elemente [3]. — Durch Zusammenschmelzen der Elemente in den erforderlichen Verhältnissen erhielt Vf. Körper von der Zus. Bi_2Te_2 und Bi_2Te_3, deren Natur jedoch noch nicht aufgeklärt ist. Zur Analyse wird die Substanz in verd. Königswasser gelöst und nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure durch H_2S gefällt. Von dem ausfallenden Gemisch von Schwefelwismut und Schwefeltellur löst sich nur das letztere in Schwefelalkalien auf und kann dadurch quantitativ vom Bi getrennt werden. *M.*

Henry Fay und C. B. Gillson. Die Legierungen von Blei und Tellur [4]. — Das Maximum der *Schmelzpunktskurve* liegt bei 917° und entspricht der Verb. PbTe. *M.*

Stickstoff. Argongruppe.

G. von Knorre. Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit [5]. — Nach einer Zusammenstellung der einschlägigen Literatur berichtet Vf. von seinen Versuchen, reinen Stickstoff herzustellen. Beim Ammoniumnitritverfahren wird immer auch NO erhalten, was durch eine Waschfl. zu entfernen ist. Am besten eignet sich dazu ein Gemisch von 5 Vol. einer gesättigten $K_2Cr_2O_7$-Lsg. mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure. Saure Ferrosalzlsg. eignet sich nicht zum Absorptionsmittel, da es das NO nicht chemisch bindet, Permanganatlsg. nicht, weil bei der Rk. mit NO Sauerstoff frei wird. *Wg.*

G. v. Knorre. Über die Darstellung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit [6]. — Bei der Zers. von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat enthält der entstehende Stickstoff 1,3 bis 1,9 Proz. NO. Schließt man bei der Rk. die Luft aus, so entstehen erst gegen das Ende derselben merkliche Mengen NO. Bei Verwendung von Ammoniumchlorid sank der Gehalt an NO auf 0,9 Vol.-Proz., bei Verwendung der dreifachen Menge Ammoniumsulfat war das Gas frei von NO. Läßt man die Rk. in ammoniakalischer Lsg. vor sich gehen oder setzt man Stoffe zu, die NH_3 in Freiheit setzen, wie Na_2HPO_4, CrO_4K_2, Na_2WO_4, so erhält man

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 292—294. — [2]) Amer. Chem. J. 27, 95—105. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 331—339. — [4]) Amer. Chem. J. 27, 81—85. — [5]) Chem. Ind. 25, 531—536. — [6]) Daselbst, S. 550—555.

NO-freies Gas. Andererseits wirken Sulfate von Fe, Zn, Cu NO-bindend. Die geeignetste Darst. von H ist daher: Erhitzen einer Lsg. von 1 Tl. Natriumnitrit, 1 bis 2 Tln. Ammoniumsulfat und 1 Tl. Kaliumchromat und Waschen des Gases mit einem Gemisch von 5 Vol. gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lsg. mit 1 Vol. konz. H_2SO_4 in einem Lungeschen Zehnkugelrohr. *Wg.*

K. T. Fischer und H. Alt. Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken [1]). — Der zu den Versuchen verwandte Stickstoff wurde aus Salmiak, Kaliumbichromat und Natriumnitrit in einem App. entwickelt, der es ermöglichte, große Mengen des Gases in kontinuierlichem Betriebe herzustellen. Die Reinigung erfolgte in Eisensulfatlsg., mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, mittels Durchleitens durch erhitzte, mit Kupfer- und Klavierstahldrahtstückchen beschickte Verbrennungsrohre und nochmalige Behandlung mit Phosphorpentoxyd und endlich mit pyrogallussaurem Natrium. Die Verflüssigung des Stickstoffs erfolgte in einem Gefäß, das in flüssiger Luft stand, die unter vermindertem Druck siedete. Der Druck mußte hierbei allmählich auf 70 mm red. werden, da die Luft sauerstoffreich wurde. Der so gewonnene Stickstoff enthält nach der Analyse nicht mehr als 0,2 Proz. Sauerstoff. Die Bestimmungen des Gefrierpunktes und Siedepunktes wurden unter einem großen Luftpumpenrecipienten vorgenommen, um Verunreinigungen durch Luftsauerstoff auszuschließen. Als Siedeerleichterer bei den Siedepunktsmessungen diente ein durch den Stickstoff geleiteter Strom von reinem Wasserstoff. Die Siedepunktsversuche ergaben, mit einem Thermoelement aus Kupfer und Konstantan gemessen, bei einem mittleren Druck von 714,5 mm eine mittlere Siedetemperatur von — 196,17° C, die Gefrierpunktsversuche, bei einem mittleren Druck von 86 mm vorgenommen, die Erstarrungstemperatur — 210,52° C. Weiterhin messen die Vff. die Spannungen des gesättigten Stickstoffdampfes zwischen — 195,67 und — 210,52° und prüfen sie an der Dühringschen Siedepunktsformel und dem Ramsay-Youngschen Gesetz. Auf Grund der hiernach angestellten Korrektionen kommen Vff. zu folgenden definitiven Werten für die Siedetemperatur des mit nicht mehr als 0,3 Proz. Sauerstoff verunreinigten Stickstoffs: — 195,67° bei 760 mm, und für den Erstarrungspunkt: — 210,52° bei 86 mm. Weiter folgt aus den experimentellen Daten die Berechnung der Verdampfungswärme des Stickstoffs und daraus unter Annahme der Gültigkeit der van 't Hoffschen Formel zur Berechnung der Siedepunktserhöhung bei Stickstoff-Sauerstoffgemischen das praktische Ergebnis, daß Stickstoff bei genügend tiefer Temperatur aus flüssiger Luft ausgefällt und sehr vollständig von Sauerstoff getrennt werden könne. *Wg.*

H. Deslandres. Über das Bandenspektrum des Stickstoffs [2]). — Vf. hat das komplizierte Bandenspektrum des Stickstoffs in vier Gruppen geteilt. Diese Gruppen lassen sich wieder in Serien scheiden, in denen die Intervalle von einer Bande zur folgenden derselben Serie eine arithmetische Progression zeigen, die für alle Serien die gleiche ist. Aus dem Vergleich der so erhaltenen Tabelle für die zweite Gruppe mit der von Cuthbertson (Phil. Mag. 1902, S. 348) aufgestellten für die erste

---

[1]) Ann. Phys. [4] 9, 1149—1185. — [2]) Compt. rend. 134, 747—750.

Gruppe ergaben sich weitere Gesetzmäßigkeiten und Einblicke in die Struktur des Bandenspektrums. *Wg.*

Bindung des atmosphärischen Stickstoffs [1]). — Im Jahre 1898 hat William Crookes auf die Gefahr, welche der Landwirtschaft und der gesamten Menschheit durch die Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager droht, und auf die Beseitigung dieser Gefahr durch Bindung des Luftstickstoffs mit Hilfe des elektrischen Stromes hingewiesen. Von Charles S. Bradley und D. R. Lovejoy wird die an den Niagarafällen verfügbare Energie in diesem Sinne ausgenutzt. In einem geschlossenen Hohlraum, durch den ein langsamer Luftstrom streicht, werden von einem Gleichstrom mit 10000 Volt Spannung intermittierende Lichtbogen erzeugt, die eine Bildung von $2^1/_2$ Proz. Stickoxyd in der Luft verursachen. Diese werden in Nitrate übergeführt. Das Kilowattjahr kostet am Niagara 4 Pfd. Der Preis des Pfundes Salpetersäure von 70 Proz. Gehalt stellt sich danach auf $^3/_4$ Penny. Diese Säure kostet im Handel $2^1/_2$ Pence pro Pfund. Hieraus ergibt sich die Rentabilität des Unternehmens. *Wg.*

W. H. Deering. Bindung des atmosphärischen Stickstoffs [2]). — Vf. weist bezugnehmend auf einen Artikel [3]) obiger Überschrift darauf hin, daß eine jährliche Erzeugung von 12 Millionen Tonnen Nitrat aus Luftstickstoff eine bedenkliche Abnahme des Gesamtgewichts der Atmosphäre und Änderung ihrer Zus. zur Folge haben müßte. *Wg.*

Wm. Ackroyd. Bindung von atmosphärischem Stickstoff [4]). — Bezugnehmend auf eine Veröffentlichung von W. H. Deering [5]) stellt Vf. fest, daß selbst, wenn seit dem Jahre 90 vor Beginn der christlichen Zeitrechnung jährlich 12 Millionen Tonnen Natriumnitrat durch Bindung des atmosphärischen N gewonnen worden wären, der Gesamtverlust an N in der Atmosphäre nur $^1/_{1000000}$ betragen würde. Ähnliches gilt für den Sauerstoff. *Wg.*

W. H. Deering. Bindung des atmosphärischen Stickstoffs [6]). — Vf. weist darauf hin, daß der Zweck seiner Bemerkungen [7]) war, darauf aufmerksam zu machen, daß neben dem gebundenen Stickstoff auch der Vorrat an freiem Sauerstoff als Lebensbedingung beachtenswert sei, und daß letzterer durch die Stickstoffbindungsprozesse, mehr aber noch durch die jährliche ungeheuere Kohlenverbrennung im Abnehmen begriffen sei. Durch letzteren Vorgang werden jährlich ungefähr 980 Millionen Tonnen Sauerstoff in CO_2 übergeführt. *Wg.*

Cyril G. Hopkins. Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch die Luzerne auf gewöhnlichem Prärieboden unter verschiedener Behandlung [8]). — Vf. untersucht die Frage, weshalb die Luzerne auf gewöhnlichem Prärieboden die typischen Wachstumserscheinungen zeigt, welche bei Stickstoffmangel auftreten. Es werden hierzu eine größere Zahl Topf- und Feldkulturen angelegt auf Prärieboden, der mit den verschiedensten Düngemitteln, insbesondere auch mit Bakterien behandelt

[1]) Chem. News **86**, 238—239. — [2]) Daselbst, S. 269. — [3]) Daselbst, S. 238—239; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Chem. News **86**, 293. — [5]) Daselbst, S. 269; vgl. das vorangehende Referat. — [6]) Chem. News **86**, 305. — [7]) Daselbst, S. 269; vgl. die vorangehenden Referate. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 1155—1170.

ist, die sich in den Knöllchen der auf geeignetem Boden gedeihenden Luzernen finden. Das Ergebnis ist folgendes. Stickstoffdüngung ohne Bakterienzusatz wirkt nur vorübergehend günstig auf die Ernten. Die Wirkung von Bakterienzusatz ist nicht nur eine günstige auf die Größe der Ernte, sondern auch auf die Qualität, da die Pflanzen stickstoffreicher sind. Die Düngewirkung von Phosphor und Kalium tritt überhaupt erst hervor, wenn Stickstoffdüngung bzw. Düngung mit Luzernenbakterien vorliegt. *Wg.*

A. Lidow. Über die quantitative Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs [1]). — Bisher ist keine Methode zur quantitativen Bestimmung von N in Gasgemischen angegeben worden. Da die Absorption des N durch Mg, namentlich in Ggw. anderer Gase, verhältnismäßig sehr langsam vor sich geht, schlägt Vf. ein Gemisch von Mg-Staub und frisch geglühtem CaO vor. Das Mg wird vorher mit Ä. gewaschen, getrocknet und in einem H-Strom bei 200° erwärmt. Ebenso wurde das CaO in einem Strom von chemisch reinem und trockenem H erhitzt. Der N wird von diesem Gemisch absorbiert, das Mg_3N_2 durch H_2O, dem KOH hinzugesetzt ist, zers. und das entstandene NH_3 in titrierte H_2SO_4 destilliert. Der Überschuß der Säure wird dann zurücktitriert. Der Grad der Genauigkeit der Bestimmung des N nach dem vom Vf. ausführlich geschilderten Verfahren beträgt 93 bis 94 Proz., nur manchmal steigt er bis 98,5 Proz. Die Absorption ist gewöhnlich in 6 bis 10 Min. zu Ende. Ein Gemisch von Mg und Al_2O_3 fixiert den N viel langsamer. Die Arbeit ist mit Abbildungen und Tabellen versehen. *Lw.*

H. D. Law. Einige Experimente mit der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode [2]). — Vf. sucht die Frage zu entscheiden, ob und inwieweit die gefundene N-Menge von der Zeitdauer des Erhitzens des Reaktionsgemisches abhängt. Er gelangt auf Grund von Versuchen zu dem Ergebnis, daß das Eintreten einer klaren Lsg. ein sicheres Zeichen für die Vollständigkeit der Rk. ist, und daß infolgedessen ein längeres Erhitzen als bis zu diesem Zeitpunkt unnötig erscheint. *Wg.*

M. Vogtherr. Eine neue Form des Kjeldahlapparates [3]). — In dem aufrecht stehenden Zersetzungskolben mit eingeschliffenem Aufsatz wird die Zerstörung vorgenommen und die gebildete SO_2 in vorgelegte NaOH eingeleitet. Ist die Zerstörung beendet, macht man den Inhalt des Kolbens mit NaOH alkalisch und destilliert nach Zugabe von etwas Zn das NH_3 ab. Der App. bezweckt, die Zerstörung in jedem Arbeitsraum vornehmen zu können. *Tr.*

J. A. Wesener. Ein Apparat für Stickstoffbestimmungen [4]). — Es wird eine Modifikation des Kjeldahlschen App. beschrieben, bei welchem die Dest. durch Wasserdampf erfolgt. Vf. führt folgende Vorteile seiner Anordnung an: Da das Material in einem kleinen Rundkolben zers. wird, ist ein Umfüllen unnötig. Die Bestimmung erfolgt schnell. In einer Anordnung von 6 bis 8 Kolben können 80 bis 100 Bestimmungen pro Tag ausgeführt werden. Der App. kann aus beliebig vielen Einheiten zusammengesetzt werden. Da keine Glasverb. oder

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 42—51. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 847—848; Ref. Chem. Centr. 73, II, 477. — [3]) Apoth.-Zeitg. 17, 817; Zeitschr. öffentl. Chem. 8, 444—446. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 388—390.

Gummischläuche gebraucht werden, sind Undichtigkeiten unmöglich. Ersparnis an Gas, Zeit und Raum. Die Einheiten des App. können unabhängig voneinander in Gebrauch genommen werden. Der App. kann auch für Wasseruntersuchungen gebraucht werden. *B.*

Ferdinand Jean. Zur Bestimmung des Stickstoffs [1]). — Um das Übersteigen des Kolbeninhalts bei der Dest. aus den in Österreich gebräuchlichen gußeisernen Destillationskolben zu vermeiden, bringt der Vf. an dem Kolben eine Kugel von 500 ccm Inhalt an, deren Abflußrohr 15 mm, deren oberes, zum Kühler führendes Rohr 18 mm Durchmesser hat. Zur Zers. der Quecksilberverbb. wird das von Maquenne empfohlene Natriumhypophosphit mit gutem Erfolg verwandt. *Wg.*

E. Durand. Zur Stickstoffbestimmung [2]). — Statt eines gußeisernen Kolbens, wie Jean, benutzt der Vf. zur Dest. einen schon von Kjeldahl angewandten, 800 ccm fassenden Kupferkolben. Beim Aufschließen wird statt Quecksilber Kupfersulfat oder Kupferoxyd benutzt. *Wg.*

W. Jesse Lovett. Ein leicht herstellbarer und zuverlässiger Dephlegmator für Kjeldahldestillationen [3]). — Der Dephlegmator besteht aus einem in geeigneter Weise oben gebogenem Rohr, dessen unteres ausgezogenes Ende bis nahe auf den Boden des Destillationskolbens reicht und in dessen oberem Teile ein Loch eingeblasen ist. Das Glasrohr hat mindestens 9 mm lichte Weite. *Wg.*

A. Hebebrand. Ein Beitrag zur Stickstoffbestimmung [4]). — Vf. beschreibt ein der bekannten Volhardschen Vorlage ähnliches Gefäß zum Auffangen des Destillates bei der Kjeldahlbestimmung. Da bei dieser Vorlage die Destillierröhre nicht in die vorgelegte Säure zu tauchen braucht, so ist ein Zurücksteigen der Säure in das Destilliergefäß bei eintretenden Temperaturänderungen daselbst ausgeschlossen. *Wg.*

Charles B. Williams. Eine modifizierte Kugelröhre für Stickstoffapparate [5]). — Die Kugelröhre ist aus Glas, trägt eine obere Röhre von 5 cm Länge, eine untere von 18 cm Länge, eine Kugel von 5 cm Durchmesser. Das untere Rohr ist am Ende bis auf eine Öffnung von 2 mm geschlossen. Vier weitere gleichweite Öffnungen sind seitlich auf diesem Ende verteilt, so daß das NH_3 gezwungen ist, durch fünf enge Öffnungen in das Absorptionsmittel einzutreten. Es soll hierdurch eine vollständige Absorption gewährleistet werden. *B.*

Rudolf Woy. Aufschließungsstativ für Stickstoffbestimmungen [6]). — Dasselbe ist dem Allihnschen ähnlich konstruiert aus 3 mm starkem Bandeisen. Als Unterlage für die Kolben dienen Asbestscheibchen mit einem 5 cm großen Ausschnitt, die auf einem Rahmen von 30 × 30 cm Seitenlänge aufliegen, der von 4 Füßen getragen wird. Quer über dem Rahmen ist eine Stütze mit 6 halbkreisförmigen Ausbiegungen angebracht als Auflage für 6 Kolbenhälse. Die Aufschließungen werden

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 441; Ref. Chem. Centr. 73, I, 333. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 17—18; Ref. Chem. Centr. 73, I, 541. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 849—850; Ref. Chem. Centr. 73, II, 474. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 61—62. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 248. — [6]) Chemikerzeit. 26, 28.

direkt über kleiner freier Flamme ausgeführt, nachdem 1 bis 2 Glasperlen zu dem Kolbeninhalt hinzugefügt sind. *B.*

Ch. Porcher und Brisac. Über eine neue Vorrichtung zur Bestimmung des Stickstoffs [1]). — Der App. gestattet, den in Ammoniumsalzen enthaltenen Stickstoff durch Entwickelung mit Hypobromitlsg. volumetrisch zu bestimmen. Das Gefäß, aus welchem man die Hypobromitlsg. in das Entwickelungsgefäß einfließen läßt, steht nicht mit der Atmosphäre, wohl aber durch ein zweites Verbindungsrohr mit dem Entwickelungsgefäß in Verbindung. Dadurch wird die durch Einfließenlassen der Hypobromitlsg. im geschlossenen App. erzeugte Drucksteigerung ausgeglichen, und die gemessene Druck- bzw. Volumzunahme entspricht nun dem zu bestimmenden Stickstoff. Der App. läßt sich auch zur Bestimmung von CO_2 in ihren Salzen verwenden. *Wg.*

S. Tanatar. Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure [2]). — Behandelt man ein Gemisch gleicher Moll. der Salze von Hydroxylamin und Hydrazin in wäss. Lsg. mit Oxydationsmitteln, so bildet sich mehr oder weniger Stickstoffwasserstoffsäure je nach der Natur des gebrauchten Oxydationsmittels. Die Rk. zwischen Hydrazin und Hydroxylamin verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung $N_2H_4 + NH_3O + 2\,O = 3\,H_2O + HN_3$. Die besten Ausbeuten an N_3H erzielt man mit Hydroperoxyd und Chromsäure als Oxydationsmitteln. Für diese ist das Verfahren zur Gewinnung der Säure näher beschrieben. *Wg.*

R. Stollé. Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jodlösung [3]). — An Stelle der früher angegebenen Methoden zur Titration von Hydrazin empfiehlt Vf. das Hydrazin, frei oder in sauren Salzen, mit $^1/_{10}$n-Jodlsg. unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumbicarbonat zu titrieren, wobei die Rk. nach der Gleichung $NH_2NH_2 + 2\,J_2 = N_2 + 4\,HJ$ erfolgt. Ammoniumsalze und Ammoniak beeinträchtigen die Rk. nicht, dagegen muß die Titration sofort nach dem Zusatz von Bicarbonat vorgenommen werden, da sich das freie $NH_2{-}NH_2$ in wäss. Lsg. zers. Auch verläuft die Rk. gegen Ende der Titration langsam, so daß erst eine 2 bis 4 Min. beständige Violettfärbung der zugesetzten Stärke die völlige Oxydation des Hydrazins anzeigt. Wegen seiner leichten Reindarstellbarkeit, der Haltbarkeit seines Sulfats in wäss. Lsg. (4 Wochen) und seiner Verwendbarkeit zur Titration von Alkalien mit Methylorange als Indicator kann das Hydrazin als Urtitersubstanz in Betracht kommen. Bei Untersuchung der Einw. von Jodlsg. auf substituierte Hydrazine in Bicarbonatlsg. ergibt sich folgendes: Propylhydrazin wird wahrscheinlich in symmetrisches Dipropylhydrazin übergeführt, Benzylhydrazin liefert bei rascherem Zufluß der Jodlsg. Benzyljodid. Die Oxydation von Phenylhydrazin erforderte ungefähr 2 Atome J auf 1 Mol. der Base. Die nähere Untersuchung ergab Bildung von Diazobenzolphenylhydrazid unter Auftreten von Diazobenzoljodid als Zwischenprod. Benzhydrazid gibt bei gewöhnlicher Temperatur Benzoësäure, bei 0° Dibenzhydrazid. *Wg.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1128—1130. — [2]) Ber. 35, 1810—1811. — [3]) J. pr. Chem. [2] 66, 332—338.

A. Djawachow. Notiz über die borsauren Salze des Hydrazins [1]). — Beim Neutralisieren einer $B(OH)_3$-Lsg. durch eine N_2H_4-Lsg. und Verdunstenlassen im Exsiccator über H_2SO_4 erhielt Vf. rhombische Kristalle der Zus. $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3 . 10 H_2O$ (oder $9 H_2O$). Im Vakuumexsiccator behält das Salz nur $5 H_2O$, bei 100° verliert es das ganze Kristallwasser, bei 250 bis 260° verwandelt es sich in das Salz $(N_2H_4)_2(B_2O_3)_6$ oder einfacher $N_2H_4 . 3 B_2O_3$. *Lw.*

Mario Betti. Über die Diazotierung des Hydrazins [2]). — Vf. ließ Hydrazin auf Nitrosoacetessigester reagieren und erhielt hierbei das erste Derivat der hypothetischen Stickstoffwasserstoffverb. von der Formel NH:N.N:HN, den *Bisdiazoacetessigester* von der Formel CH_3—CO—CH $(COC_2H_5)N:N.N:N(C_2H_5CO)CH$—$COCH_3$. Zur Darst. versetzt man 13 g verd. Acetessigester mit 100 ccm $^1/_{10}$n-NaOH, dann mit konz. wäss. Lsg. von 6,9 g $NaNO_2$, dann tropfenweise mit 200 ccm n-HCl und endlich nach 12stündigem Stehen unter Kühlung vorsichtig mit einer kaltgesättigten Lsg. von 6,5 g Hydrazinsulfat. Die Verb. kristallisiert aus A. in gelben Blättchen vom Smp. 197°, ist l. in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die Verseifung des Esters zu der entsprechenden Säure gelang nicht, hingegen konnte das *Na-Salz*, $C_{12}H_{16}O_6N_4Na_2$, als gelber Kristallniederschlag erhalten werden. Außerdem wurden Salzfällungen mit Pb-Acetat, $FeCl_3$, $AgNO_3$, $HgCl_2$ und Cu-Acetat erhalten. *Wg.*

Alexandre de Hemptinne. Über die Synthese von Ammoniak durch die Elektrizität [3]). — Setzt man ein Gasgemisch von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff der Einw. des elektrischen Funkens aus, so ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: Ammoniak entsteht rascher, wenn die Partialdrucke der Reaktionsgase klein und die Explosionsdistanz der Elektrizität gering ist. Durch Temperaturen, bei denen das Rk.-Prod. flüssig ist, wird die Ausbeute wesentlich gesteigert, doch tritt dieser Vorteil nicht ein, wenn die Explosionsdistanz zu hoch gewählt ist. *Wg.*

Hans Hoyermann. Darstellung von Blausäure im elektrischen Ofen und Umsetzung von atmosphärischem Stickstoff in Ammoniak [4]). — Vf. benutzt die Beobachtung Moissans, daß im elektrischen Lichtbogenofen unter gewissen Bedingungen Blausäure gebildet wird, um ein Verfahren zur Darst. der Blausäure auszuarbeiten. Die günstigste Ausbeute wurde erhalten, wenn über den Bogen von 120 Amp. und 70 Volt ein trockenes Gasgemisch von Acetylen und Stickstoff im Verhältnis 1 : 2 geleitet wurde. Die Ausbeute betrug dabei 60 bis 70 Proz. Ein Überschuß gebildeter Blausäure zerfällt wahrscheinlich wieder. — Bringt man in einem Tiegel von Graphit in geschlossenem Ofen Fluorcalcium und Aluminium zur Umsetzung, so entsteht eine fast quantitative Ausbeute an Ca_3N_2. Wiederholt man den Versuch im Porzellanrohr und beim Überleiten von reinem Stickstoff, so ist das Resultat negativ. *Wg.*

Dr. Adolph Frank in Charlottenburg. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen. [D. R.-P. Nr. 134289] [5]). — Zur

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 227—230. — [2]) Gazz. chim. ital. 32, II, 146—152. — [3]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 28—35. — [4]) Chemikerzeit. 26, 70—71. — [5]) Patentbl. 23, 1487.

Darst. von NH_3 läßt man Wasserdampf bzw. W., eventuell unter Druck, bei höherer Temperatur auf *Cyanamidsalze* einwirken. *Gthr.*

J. D. Pennock und A. D. Morton. Ammoniakwasser des Handels, seine Wirkung auf Eisen, seine Verunreinigungen und die Methode zu deren Bestimmung[1]). — Vff. untersuchen zunächst die Frage nach der Angreifbarkeit von eisernen Aufbewahrungsgefäßen durch Ammoniakwasser und stellen hierbei folgendes fest. Für die Wirkung des NH_3-Wassers kommt sein Gehalt an Kohlensäure in Betracht, da die Rkk., welche zur Rostbildung führen, in folgender Weise verlaufen: $Fe + 2H_2CO_3 = FeH_2(CO_3)_2 + H_2$ und $2FeH_2(CO_3)_2 + O = Fe_2O_3 + 4CO_2 + 2H_2O$. Es erklärt sich hieraus, daß konz. Ammoniakwasser, in dem also keine freie Kohlensäure vorhanden ist, blankes Eisen nicht angreift, daß frisch gerostetes, noch nasses Eisen wegen seiner oberflächlichen Bedeckung mit dem Zwischenprod. $FeH_2(CO_3)_2$ bei Berührung mit Ammoniakwasser weitere Rostbildung zeigt, daß endlich aber eine mit einer vollständigen Rostdecke von Fe_2O_3 überzogene Eisenfläche völlig widerstandsfähig gegen Ammoniak ist. Zur Bestimmung der CO_2 in Ammoniakwasser wird folgende Titrationsmethode empfohlen. 100 ccm der Ammoniakfl. werden mit 5 ccm Normalnatronlauge versetzt, auf 20 ccm eingedampft, mit 50 ccm kohlensäurefreiem W. unter Zusatz von Phenolphtaleïn verd. und zuerst mit normaler, dann mit $^1/_{10}$n-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt. Darauf wird zu der Lsg. eine bestimmte überschüssige Menge $^1/_{10}$n-H_2SO_4 zugefügt, gekocht und die überschüssige Säure mit $^1/_{10}$n-Natronlauge zurücktitriert. Weiterhin haben Vff. besondere Methoden zur Bestimmung der organischen Substanz und des Pyridins ausgearbeitet, ferner eine Tabelle angegeben, aus der man nach Bestimmung der Grade Baumé und der Temperatur der Ammoniaklsg. ihren prozentischen Gehalt an NH_3 ablesen kann, und endlich die Dampfdrucke einer 28,5%igen Ammoniaklsg. zwischen 23 und 49° bestimmt. *Wg.*

K. Andrlík. Über Aminoammoniakwasser, gewonnen durch Destillation eingedickter Abfalllaugen von der Melasseentzuckerung[2]). — Das aus entzuckerten Melasselaugen bei der Dest. erhaltene Prod. enthält N von 2,7 bis 5,6 Proz., und zwar ist ein $^1/_4$ bis $^1/_3$ davon NH_3, der Rest Amine mit wenig Pyrrol und Pyridin. Die Basen sind an CO_2 gebunden. Destilliert man mit CaO und fängt in H_2SO_4 auf, so kann man nur einen Teil des Ammoniumsulfats zum Kristallisieren bringen, ein anderer bleibt in der sirupösen, aminreichen Mutterlauge. Diese enthält in der Regel 10 bis 13 Proz. Gesamt-N, wovon 20 bis 23 Proz. auf NH_3, 5 bis 10 Proz. auf Methylamin, 20 Proz. auf Dimethylamin, der Rest auf Trimethylamin usw. entfällt. Fängt man das Destillat in H_3PO_4 auf, so kristallisiert fast alles Ammoniak als Ammoniumphosphat. Die Amine lassen sich wieder von der PO_4H_3 durch Kochen trennen. Nach der Methode von Bresler kann NH_3 genau, Methylamin fast genau bestimmt werden. Di- und Trimethylamin lassen sich als Chloroplatinate nicht trennen. Das primäre Destillationsprod. enthält 0,5 bis 1,3 Proz. Methylalkohol, der von technischer Bedeutung sein kann. *Wg.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 377—388. — [2]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhm. 27, 1—15; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1369.

C. Frenzel. Über wässerige Ammoniaklösungen[1]). — Vf. kommt auf Grund einer großen Anzahl eigener Versuche und durch Folgerung auf Grund Untersuchungen anderer über den Gegenstand zu dem Schluß, daß in wäss. Ammoniaklsgg. nur ein sehr geringer Teil als Ammoniumhydroxyd vorhanden sein kann. Aus thermochemischen Daten lassen sich bindende Schlüsse nicht ziehen, auch lassen Betrachtungen über die Dissoziationsverhältnisse der Salze schwacher und starker Säuren mit Ammoniak sich dahin deuten, daß Ammoniumhydroxyd eine weit schwächere Base ist als die Alkalien, dagegen spricht die Sonderstellung des Tetramethylammoniumhydroxyds in der Reihe der substituierten Amine dafür, daß die Hydroxylverb. des fünfwertigen Stickstoffs eine starke Base vorstellt, daß aber der Übergang von drei- in fünfwertigen Stickstoff schwierig erfolgt. Vf. erklärt das Verhalten wäss. NH_3-Lsgg. daraus, daß neben der basischen Natur des NH_3 nach seiner Verb. mit W. auch eine saure Natur besteht, die in der elektrolytischen Spaltung $NH_3 \rightarrow NH_2' + H^{\cdot}$ ihren Ausdruck findet. Damit findet das Verhalten des Ammoniaks in wäss. Lsg. eine einfache Erklärung, ferner das Verhalten wäss. NH_3-Lsgg. bei der Elektrolyse. Für die Tatsache, daß der fünfwertige Stickstoff basischen, der dreiwertige mehr sauren Charakter trägt, bietet die organische Chemie zahlreiche Belege. Beweisend für eine Dissoziation $NH_3 \rightarrow NH_2' + H^{\cdot}$ ist natürlich auch die Bildung der Mercuro- und Mercuriammoniumverbb. *Wg.*

Edgar Philip Perman. Der Einfluß von Salzen und anderen Stoffen auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen[2]). — Nach eingehender Berücksichtigung der einschlägigen Literatur untersucht Vf. die Beeinflussung des Dampfdrucks von wäss. Ammoniaklsgg. einmal durch Stoffe, von denen eine chemische Wirkung auf Ammoniak nicht bekannt ist, und dann durch solche, bei denen eine derartige Wirkung anzunehmen ist. Die Dampfdrucke der Lsgg. werden im Thermostaten nach der statischen Methode gemessen. Von den Stoffen der ersten Art werden Harnstoff, Mannit, Kaliumsulfat und Ammoniumchlorid untersucht und die allgemeine Folgerung gezogen, daß die Beeinflussung des Dampfdrucks außer bei Salzen der Alkalien klein und ihre Richtung von vornherein unbestimmbar ist. Kupfersulfat als Vertreter der Stoffe zweiter Art drückt den Dampfdruck stark herab. Aus einem Vergleich des Verhaltens von wasserfreiem Natriumsulfat und von Kaliumsulfat bezüglich des Dampfdrucks der Ammoniaklsg. ergibt sich mit ziemlicher Gewißheit, daß Natriumsulfat in der Lsg. nicht in Hydratform enthalten sein kann, da in letzterem Falle die durch Natriumsulfat bewirkte Dampfdruckerhöhung eine viel bedeutendere sein müßte als die durch K_2SO_4 bewirkte. *Wg.*

G. Massol. Lösungswärme des festen und flüssigen Ammoniaks bei — 75° und Schmelzwärme des Ammoniaks[3]). — Um die Bildungswärmen der Ammoniaksalze mit denen der anderen Alkalien vergleichen zu können, ist die Kenntnis der latenten Schmelzwärme des Ammoniaks erforderlich. Man kann diese aus der Differenz der Lösungswärmen von flüssigem und festem Ammoniak unter konstanten Bedingungen er-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319—340. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 480—489; vgl. JB. f. 1901, S. 251. — [3]) Compt. rend. 134, 653—655, 864.

mitteln. Letztere Größen wurden experimentell durch Einwerfen kleiner, mit flüssigem bzw. festem NH_3 gefüllten Glasgefäße in ein Wasserkalorimeter von + 10° zu + 1,77 cal. bzw. — 0,068 cal. festgestellt. Hieraus ergibt sich eine latente Schmelzwärme des NH_3 zu — 1,838 cal., die der Schmelzwärme von W., — 1,43 cal., sehr nahe kommt. *Wg.*

de Forcrand. Über das thermische Äquivalent der Dissoziation und der Verdampfung und über die Schmelzwärme des Ammoniaks [1]). — Der auf thermodynamischem Wege abgeleitete Satz, daß ein dissoziierbarer Stoff, dessen Spannung bei n Grad 760 mm beträgt, eine Gesamtbildungswärme von $\frac{n}{33.33}$ großen Kalorien besitzt, bei Bildung aus dem gasförmigen Mol. und dem bei der Dissoziation entstehenden festen Stoff, wird an einer größeren Anzahl Ammoniak-Metallchloriden experimentell geprüft und bestätigt. Die Methode ermöglicht einmal, die Sublimationswärme eines Gases festzustellen, wenn man die Dissoziation und die Bildungswärme einer gewissen Anzahl dissoziierbarer Verbb. mit diesem Gase kennt, andererseits bei bekannter Bildungswärme die Temperatur zu ermitteln, bei welcher eine Verb. die Dissoziationsspannung von 760 mm erreicht. Die Sublimationswärme des Ammoniaks ergibt sich daraus zu 7,695 Cal. Für alle Berechnungen ist allerdings die Konstanz von Q innerhalb des Temperaturbereiches der gemessenen Dissoziationsspannungen Voraussetzung. *Wg.*

de Forcrand und Massol. Über die Schmelzwärme des flüssigen Ammoniaks [2]). — Die auf drei Wegen mögliche Bestimmung der Lösungswärme flüssigen Ammoniaks von — 77° in W. von + 10° ergibt im Mittel 1,882 Cal. Addiert man hierzu den von dem einen der Vff. gefundenen Wert der Lösungswärme von festem NH_3 von — 77° in W. von + 10°, so erhält man als Schmelzwärme von 17 g NH_3 bei — 77° 1,95 Cal. Die numerische Annäherung dieses Wertes und der spez. Wärme des flüssigen Ammoniaks an die entsprechenden Konstanten des W. steht in Parallele zu dem sonstigen ähnlichen Verhalten beider Stoffe. Am meisten unterscheiden sich die Stoffe in ihren mol. Verdampfungswärmen bei ihren Sdpp.: 9,65 für W., 5,73 für NH_3. Doch beruht dies auf dem großen Abstande der Sdpp. *Wg.*

Henri Moissan. Elektrolyse aus Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak [3]). — Hierüber wurde bereits berichtet [4]). *Wg.*

Henri Moissan. Umsetzung von Calciumammonium und Lithiumammonium mit Chlorammonium [5]). — Hierüber wurde bereits berichtet [6]). *Wg.*

Henri Moissan. Über das Ammonium [7]). — Vf. sieht den Nachweis der Existenz des Ammoniums noch nicht als erbracht an. Bei der Rk. von Lithiumammonium bzw. Calciumammonium mit flüssigem H_2S unter Feuchtigkeitsausschluß bei Temperaturen zwischen — 70 und — 75° entstehen immer Ammoniak und Wasserstoff. Freies Ammonium kann also bei — 73° bei Ggw. von flüssigem H_2S nicht beständig sein. *Wg.*

---

[1]) Compt. rend. **134**, 708—711. — [2]) Daselbst, S. 743—745. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 425—427. — [4]) Vgl. JB. f. 1901, S. 253. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 423—425. — [6]) Vgl. JB. f. 1901, S. 254. — [7]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 427—429.

Henri Moissan. Über das Ammoniumamalgam [1]). — Hierüber wurde bereits berichtet [2]). *Wg.*

Richard Reik. Studien über Ammoniumsalze [3]). — Gelegentlich einer Prüfung der Methoden zur Darst. von Formamid hat der Vf. eine Anzahl Ammoniumsalze dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden. Am besten lassen sich die Ammoniumsalze darstellen durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die eisgekühlte Lsg. der betreffenden wasserfreien Säure. Das auf diese Weise leicht erhältliche Ammoniumformiat zeigte den Smp. 114 bis 116°. Ein saures Salz konnte weder bei der Behandlung des neutralen Salzes mit heißer Ameisensäure, noch bei der Dest. des neutralen Salzes unter gewöhnlichem Druck erhalten werden. Unter vermindertem Druck läßt sich das Salz unzers. destillieren und sublimieren. Der Smp. des Ammoniumacetats liegt nicht, wie Kraut angegeben, bei 89°, sondern bei 112 bis 114°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht neben Acetamid wahrscheinlich ein Gemenge von neutralem und saurem Salz. Das saure Salz, das *Biacetat,* konnte fast rein aus der essigsauren Lsg. von neutralem Ammoniumacetat mit Ä. ausgefällt werden; am leichtesten und reinsten erhält man es, wenn man neutrales Acetat in heißer Essigsäure löst und auskristallisieren läßt, entgegen der Ansicht Berthelots, der ein Salz von der komplizierten Zus. $2C_2H_4O_2NH_3 . 3C_2H_4O_2 . H_2O$ dabei erhalten haben will. Das Biacetat kann bei niederen Drucken unzersetzt destilliert bzw. sublimiert werden. Propionsaures Ammonium liefert bei der Dest. wie Ammoniumacetat ein saures Salz, ebenso butter- und isobuttersaures Ammonium. Ammoniumnitrat läßt sich bei vermindertem Druck unzers. destillieren. Sdp. bei 11 mm 210°. Ammoniumsulfat läßt sich unter vermindertem Druck weder destillieren noch sublimieren. Weiterhin wurde die Dampfspannungskurve von saurem essigsaurem Ammonium nach der dynamischen Methode ermittelt zwischen 67 und 100°. Dampfdichtebestimmungen von Ammoniumbiacetat und Ammoniumformiat nach dem Bleier-Cohnschen Verfahren ergaben vollkommene Dissoziation der Salze im Gaszustande, doch hält Vf. es nicht für ausgeschlossen, daß diese Dissoziationen der Anwesenheit von Spuren von Wasser zuzuschreiben sind, die bei den Versuchen nicht ausgeschlossen werden konnten. *Wg.*

Henri Moissan. Über die Darstellung und Eigenschaften des Sulfammoniums [4]). — Hierüber wurde bereits berichtet [5]). *Wg.*

Edward Divers und Masataca Ogawa. Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumamidosulfit [6]). — Das von den Vffn. bei der freiwilligen Zers. von Ammoniumamidosulfit erhaltene Sulfamid zeigte zunächst nicht die dieser Substanz von Traube zugeschriebenen Eigenschaften. Nach Herstellung größerer Mengen in reiner Form gelang seine Identifizierung mit dem von Hantzsch und Holl eingehend beschriebenen Stoff. Es wurde geringe Löslichkeit in absolutem A. und trockenem Ä. festgestellt und der Smp. zu 91° bestimmt. Das Silber-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 714—719. — [2]) Vgl. JB. f. 1901, S. 254. — [3]) Wien. Akad. Ber. 111, IIb, 842—879. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 652—660. — [5]) Vgl. JB. f. 1901, S. 256. — [6]) Chem. Soc. J. 81, 504—507.

derivat ist in Ammoniak allein nicht, in Ammoniak bei Ggw. von NH_4NO_3 l. Im Gegensatz zu der langwierigen Darstellungsmethode aus Sulfurylchlorid und Ammoniak bzw. Urethan kann aus Ammoniumamidosulfit leicht das Sulfamid dargestellt werden. Die Reinigung erfolgt am besten über das Silbersalz, doch ist dabei zu beachten, daß bei Ggw. des bei der Zers. des Ammoniumamidosulfits entstehenden Ammoniumamidosulfats neben dem hellgelben oder farblosen Silbersulfamid ein stark gelb gefärbter Körper von der wahrscheinlichen Zus. $AgHN.SO_3K$ entsteht, der das gebildete Silbersulfamid verunreinigt. Bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei der Fällung kann man aber das Silbersulfamid frei von dem gelben Körper erhalten. Aus der Silberverbindung scheidet man das freie Sulfamid mit verd. HCl ab. *Wg.*

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. [D. R.-P. Nr. 133457][1]). — *Hydroxylamin* wird durch elektrolytische Red. von HNO_3 in Ggw. von H_2SO_4 bei niederer Temperatur unter Ergänzung der verbrauchten HNO_3 dargestellt. *Gthr.*

W. C. Ball. Eine neue Farbenreaktion des Hydroxylamins[2]). — Gelegentlich der Untersuchung über die Wirkung von Hydroxylamin auf Nickelsulfid beobachtete Vf. eine Farbreaktion, die von der Anwesenheit eines Schwermetalles unabhängig war. Am sichersten wird die Rk. auf folgende Weise erhalten. Die Lsg. von Hydroxylamin wird mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium gekocht, bis eine Schwefelfällung eintritt, und darauf einige ccm Ammoniaklsg. und endlich ein gleiches Vol. absoluten A. zugefügt. Die Flüssigkeit wird purpurfarben. Die Empfindlichkeit der Rk. ist 1:500000. Sie eignet sich zur Unterscheidung des Hydroxylamins von Hydrazin und zum Nachweis von Hydroxylamin bei der Einw. von Metallen auf Salpetersäure. Nach einer Untersuchung des Absorptionsspektrums der purpurnen Lsg. scheint die entstehende Verb. identisch mit dem Sulfammonium Moissans zu sein. *Wg.*

M. L. J. Simon. Eine neue volumetrische Bestimmungsmethode von Hydroxylamin[3]). — Wenn man zu einer neutralen Lsg. von dem Oxalat des Hydroxylamins Permanganatlsg. zufügt, so wird nur das Hydroxylamin oxydiert, ohne daß die Oxalsäure eine Oxydation erleidet nach der Gleichung: $2MnO_4K + 4C_2O_4H_2(NH_2OH)_2 = 2MnC_2O_4 + 2C_2O_4HK + N_2O + 6N + 15H_2O$. Erst nach dem Ansäuern tritt die Oxydation der Oxalsäure ein. Bei Oxydation von Hydroxylaminsulfat mit Kaliumpermanganat geht die Rk. in anderem Sinne vor sich. Jedoch verhält sich eine Lsg. von Hydroxylaminsulfat bzw. Hydroxylaminchlorhydrat, die mit einer mehr als äquivalenten Menge Dinatriumoxalat versetzt wurde, wie eine Lsg. von Hydroxylaminoxalat. Man kann also, da auch unter diesen Umständen obige Rk. quantitativ verläuft, derartige neutrale Lsgg. mit Permanganat titrieren, wobei eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung der Lsg. das Ende der Rk. anzeigt. Vf. empfiehlt die Methode zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylamin und weist darauf hin, daß das leicht und wasserfrei

---

[1]) Patentbl. 23, 1272. — [2]) Chem. News 85, 68. — [3]) Compt. rend. 135, 1339—1342.

kristallisierende Hydroxylaminoxalat auch zur Titerstellung von Permanganatlsg. verwendbar sein könne. *Wg.*

Maxwell Adams. Über einige Hydroxylaminverbindungen[1]. — Vf. untersuchte die Darstellungs- und Bestimmungsmethode des Hydroxylamins, seine Halogensalze und sein Verhalten gegen Quecksilbersalze. — Zur Bestimmung von Hydroxylamin eignet sich am besten die Titration mit Jodlsg. bei Ggw. von Natriumphosphat. Als Ausgangsmaterial diente nach Divers und Haga hergestelltes Hydroxylaminsulfat, das trocken in absolutem A. unl., in 95%igem A. fast unl., in W. ll. ist. Es wurden die Löslichkeiten dieses Salzes und des viel schwerer l. Phosphates in W. zwischen —8 und +90° festgestellt. — Zur Darstellung des Hydroxylaminchlorhydrats, $NH_2.OH.HCl$, wird eine Sulfatlsg. mit $BaCl_2$ in geringem Überschuß versetzt, filtriert und der Rückstand nach der Verdampfung zur Trockne im Soxhletapp. mit absolutem A. extrahiert. Das *Bromhydrat*, $NH_2OH.HBr$, wird analog erhalten. In W. sll., in Ä. unl. lange Kristalle. *Zweibasisches Hydroxylaminbromhydrat* entsteht bei Zusatz von freiem Hydroxylamin zu einer konz. alkoh. Lsg. des normalen Bromhydrats. *Jodhydrat*, $NH_2OH.HJ$, ist kürzlich von Wolffenstein und Groll dargestellt worden[2]. Unbeständiges, an der Luft gelb werdendes und zerfließendes Salz, das in äth. Lsg. in Dihydroxylaminjodhydrat übergeht. — *Verbb. von Hg-Salzen mit Hydroxylamin* sind auf folgende Weise erhalten worden. Durch Schütteln von Quecksilbersulfat oder -oxyd mit Hydroxylaminsulfat entsteht die *Verb.* $HgSO_4(NH_2OH)_2.H_2O$, die sich am Licht und im kalten W. zers. Durch Zusammenbringen von Hydroxylamin bzw. Hydroxylaminchlorhydrat mit einer alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ bei —10° erhält man $HgCl_2(NH_2OH)$ als weißen, sehr unbeständigen Kristallniederschlag. Nur in der Kälte beständig sind ferner die aus methylalkoh. Lsg. bei —10° erhältlichen *Verbb.* $HgCl_2(NH_2OH)_2.(NH_2OH.HCl)_2$ und $HgCl_2(NH_2OH)_2.(NH_2OH)_2HCl$. Aus gleichen Moll. Chlorhydrat und $HgCl_2$ in wenig W. und Abdunsten des W. erhält man die *Verb.* $HgCl_2(NH_2OH)HCl$. Am leichtesten erhältlich ist das *Salz* $2HgCl_2.5(NH_2OH)_2HCl$. Es wird gewonnen aus HgO und NH_2OHHCl in wäss., alkoh. und methylalkoh. Lsg. in flachen, hexagonalen Kristallen. Mit Mercurochlorid wurde keine Verb. erhalten. Von entsprechenden Bromverbb. konnte nur das *Salz* $HgBr_2(NH_2OH)_2(NH_2OH.HBr)_2$ erhalten werden, von den Jodverbb. keine, da immer Red. eintrat. Von analog zusammengesetzten Cadmiumsalzen wurden $CdBr_2.(NH_2OH)_2$ und $CdJ_2(NH_2OH)_3$ erhalten. *Wg.*

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Direkte Einwirkung von Wasserstoff auf die Oxyde des Stickstoffs nach der Kontaktmethode[3]. — Es ist versucht worden, red. Nickel und Kupfer an Stelle von Platinmohr als Kontaktsubstanz bei Einw. von Wasserstoff auf die Oxyde des N zu benutzen. Ein Gemenge von Stickoxydul und Wasserstoff tritt schon bei gewöhnlicher Temp. unter starker Wärmeentw. mit Nickel als Kontaktsubstanz in Rk. nach der Gleichung: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$. Geringe Mengen von NH_3 werden nur bei Stickoxydulüberschuß gebildet. Kupfer

---

[1]) Amer. Chem. J. 28, 198—219. — [2]) Ber. 34, 2471. — [3]) Compt. rend. 135, 278—281.

wirkt erst bei Temperaturen über 180°. Stickoxyd-Wasserstoffgemenge reagieren auch bei Ggw. von Nickel nur bei Temperaturen über 180°. Bei beiden Kontaktsubstanzen verläuft die Rk. nach den Gleichungen: $NO + H_5 = NH_3 + H_2O$ und $NO + H_2 = N + H_2O$, ohne daß eine Bildung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Hydroxylamin zu bemerken wäre. Mit Stickdioxyd verläuft die Rk. bei Temperaturen über 180° nach der Gleichung: $NO_2 + H_7 = NH_3 + 2H_2O$. Bei Überschuß von Stickdioxyd traten infolge intermediärer Bildung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat leicht Explosionen ein. Mit Salpetersäure verläuft die Rk. analog. Um Bildung von Ammoniumnitrat zu vermeiden, ist es zweckmäßig, das Kontaktmetall auf 350° zu halten, dann entsteht bei der Rk. nur NH_3 und eine gewisse Menge freier Stickstoff. *Wg.*

A. Lange. Über die Explosion einer mit Stickoxydul gefüllten Bombe [1]). — Vf. diskutiert die möglichen Ursachen der am 23. Aug. 1900 erfolgten Explosion einer Stickoxydulvorratsflasche beim Umfüllen ihres Inhaltes in eine kleinere Gebrauchsflasche. Auf Grund der Heftigkeit der Explosion, des relativ geringen Druckes, welchen das unversehrt gebliebene Manometer anzeigte, der Beschaffenheit der Flaschenbruchstücke, die einen Materialfehler nicht annehmen lassen, kommt der Vf. zu dem Schluß, daß es sich um eine durch die katalysierende Wirkung einer Verunreinigung hervorgerufene Zers. des endothermen Stickoxyduls handeln müsse. Der am Manometer abgelesene Druck, der nach der mutmaßlich noch in der Flasche vorhandenen Menge Oxydul eine Temperatur von 40 bzw. 60° in der Flasche zur Zeit der Explosion vermuten läßt, bei der reines Stickoxydul der Erfahrung nach nicht explodiert, erfordert die Annahme eines wirksamen Katalysators (Reduktionsmittels). Die von der Gewerbeinspektion ergangene Anordnung bezüglich des Umfüllens flüssiger Gase hält der Vf. für unzureichend und empfiehlt, daß die beim Umfüllen sich notwendig machende Erwärmung der Vorratsflasche mit W. geschehen soll, das nicht über 40° erwärmt werden dürfe. *Wg.*

Demetrio Helbig. Über ein wahrscheinlich neues Oxyd des Stickstoffs [2]). — Vf. beobachtete beim Erzeugen von elektrischen Entladungen in flüssiger Luft das Auftreten einer bei der entsprechenden Temperatur festen, flockigen, grünlichen, äußerst unbeständigen Verb., die sich bei niedriger Temperatur unter Entwickelung roter Dämpfe explosionsartig zers. Wahrscheinlich handelt es sich um ein bisher noch nicht festgestelltes Oxyd des Stickstoffs. *Wg.*

Demetrio Helbig. Einwirkung von Ozon auf Stickstofftrioxyd [3]). — Weitere Untersuchungen [4]) ergaben, daß das grüne Prod. in der Hauptsache aus N_2O_3 besteht. Gleichzeitig wird aber Ozon gebunden, was dem Prod. die explosiven Eigenschaften verleiht. Bei Einw. von Ozon auf N_2O_3 bei niederen Temperaturen erhält man eine nur bei Temperaturen der flüssigen Luft feste Verb., die bei höherer Temperatur sublimiert, mit feuchter Luft weiße Nebel bildet, jedoch keine explosiven Eigenschaften besitzt. Die Untersuchung über den Gegenstand wird fortgesetzt. *Wg.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 725—731. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, II, 57. — [3]) Daselbst, S. 311. — [4]) Vgl. das vorige Referat.

G. Lunge. Über die angebliche Reaktion von Brucin auf salpetrige Säure [1]). — Vf. widerlegt die Behauptung L. W. Winklers [2]), daß auch salpetrige Säure auf Brucinschwefelsäure unter Rosa- bzw. Gelbfärbung reagiere, die im Gegensatz zu seiner eigenen Auffassung steht, daß Brucinschwefelsäure ein spez. Reagens auf Salpetersäure sei. Er zeigt zunächst, daß es außerordentlich schwer ist, eine nitratfreie Lsg. eines Nitrits zu erhalten, indem einerseits das Nitrit mit dem Sauerstoff im W. unter Nitratbildung reagiert, andererseits sich bildende freie Säure bei Ggw. von W. sofort nach der Gleichung $3NO_2H = NO_3H + 2NO + H_2O$ reagiert, falls sie nicht augenblicklich durch konz. H_2SO_4 in beständige Nitrosylschwefelsäure übergeführt wird. Vf. benutzt die sehr verschiedenen Sdpp. von Amylnitrit und -nitrat, um eine ganz nitratfreie Lsg. von Nitrit zu gewinnen, und zeigt, daß eine solche Lsg. mit 40 mg N_2O_3-Gehalt nach Zusatz von Brucinschwefelsäure völlig farblos bleibt, sich aber mit Spuren von NO_3H augenblicklich färbt. Auch aus reinem Silbernitrit hergestellte Natriumnitritlsg. zeigte keine Färbung mit Brucinschwefelsäure, wenn man die Bildung einer wäss. Lsg. freier NO_2H vermied. *Wg.*

L. W. Winkler. Über das Verhalten der salpetersäuresalpetrigen Säure zu Brucinschwefelsäure [3]). — Vf. zeigt zunächst, daß entgegen der Auffassung Lunges [4]) eine saure Nitritlsg. mit Brucinschwefelsäure reagiert, als enthielte sie eine äquivalente Menge Nitrat, daß ferner das Nitrit nicht nach Übergang in Nitrat (im Sinne der Gleichung $NO_2H + O = NO_3H$) mit Brucinschwefelsäure reagiert, sondern als Nitrit selbst, und endlich, daß die Rk. mit salpetriger wie mit Salpetersäure wesentlich von der Menge der verwendeten H_2SO_4 abhängt, die Rk. mit NO_3H aber durch die Säure noch bedeutend mehr beeinträchtigt wird als die mit NO_2H. Es kann also die Rk. mit Brucin sowohl zum Nachweis von salpetriger Säure neben nicht zu viel NO_3H, als auch zum Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure dienen. Bezüglich der Haltbarkeit verd. Lsgg. von Nitrit und salpetriger Säure wird gefunden, daß erstere langsam, letztere sehr rasch sich zers. *Wg.*

G. Lunge. Über die Brucinreaktion auf salpetrige und Salpetersäure [5]). — Vf. bestätigt die Richtigkeit der Versuche L. W. Winklers, welche ergaben, daß für den Nachweis von salpetriger und Salpetersäure durch Brucinschwefelsäure die Menge der zugesetzten H_2SO_4 wichtig ist. *Wg.*

G. Schultz. Über die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit [6]). — Die vom Vf. empfohlene Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure in Natriumnitrit ist von Lunge an verschiedenen Stellen für unbrauchbar erklärt worden. Vf. bemerkt dagegen, daß ein erneut angestellter Vergleich mit der Permanganatmethode übereinstimmende Werte geliefert hat, eine Erfahrung, die seitens zweier Farbenfabriken bestätigt wurde. Ein weiterer Beweis für die Zweckmäßigkeit der Methode ist die Tatsache, daß sie sich in die Praxis der Azofarbstoffabrikation bestens eingeführt hat. *Wg.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1—3. — [2]) Vgl. JB. f. 1901, S. 209. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 170—172. — [4]) Vgl. das vorangehende Ref. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 241—242. — [6]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chem. 1, 37—39, 300.

G. Schultz. Zur Analyse des Natriumnitrits [1]). — Vf. teilt mit, daß auch W. Vaubel in seinem Werke „Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen" 2, 251 die Nitritbestimmung mit Sulfanilsäure empfiehlt. *Wg.*

G. Lunge. Zur Analyse des Natriumnitrits [2]). — Abwehr gegen eine von G. Schultz [3]) erhobene Behauptung, daß die von Schultz empfohlene Methode zur Bestimmung von Nitriten (mit sulfanilsaurem Natron) mit Unrecht gegenüber der Lungeschen Methode mit Chamäleonlsg. in Mißkredit gekommen sei. *Wg.*

G. Lunge. Zur Analyse des Natriumnitrits [4]). — Vf. erklärt, daß nach seinen Erfahrungen die Sulfanilsäure zur Bestimmung der salpetrigen Säure unbrauchbar ist. Im Handel wird nur die Bestimmung mit Permanganat als maßgebend angesehen. *Wg.*

R. Gnehm. Zur Analyse des Natriumnitrits [5]). — Vf. führt die Untersuchungen von Lunge an, um seine Ansicht über die zweckmäßigste Methode für die Bestimmung von Natriumnitrit zu begründen. Diese Untersuchungen Lunges seien von G. Schultz bisher nicht angefochten worden. *Wg.*

W. Vaubel. Zur Analyse des Natriumnitrits [6]). — Gegenüber den Ausführungen von Gnehm und Lunge [7]) hält der Vf. seine Angabe bezüglich der Zweckmäßigkeit der Sulfanilsäuremethode zur Bestimmung des Natriumnitrits aufrecht. *Wg.*

J. Matuschek. Herstellung von Nitriten [8]). — Vf. stellt die Nitrite von Baryum, Magnesium und Zink her. *Baryumnitrit* von der Zus. $Ba(NO_2)_2 + 1 H_2O$ wurde durch doppelte Umsetzung von Natriumnitrit und $BaCl_2$ mittels fraktionierter Kristallisation erhalten. *Magnesiumnitrit*, $Mg(NO_2)_2 + 2 H_2O$, wurde erhalten, indem die durch doppelte Umsetzung von Natriumnitrit und Magnesiumsulfid gewonnene Lsg. mit 94%igem A. ausgeschüttelt und die alkoh. Lsg. bis zur Kristallabscheidung im Vakuum abdestilliert wurde. Das *Zinknitrit* wurde auf ähnliche Weise erhalten von der Zus. $Zn(NO_2)_2 + 1 H_2O$. Eine konz. alkoh. Lsg. dieses Salzes zers. sich beim längeren Stehen in $Zn(OH)_2$ und $Zn(NO_3)_2$. Frühere Angaben über das Salz scheinen dem Vf. unrichtig. *Wg.*

John Waddell. Die Oxydation von Nitrit durch Permanganat [9]). — Die Titration von Nitriten mit Permanganat wird meist bei Anwesenheit eines Überschusses von Säure ausgeführt. Vf. untersucht, ob der Übergang von Nitrit in Nitrat auch vor sich geht, wenn die Rk.-Fl. neutral erhalten wird, die Rk. also nicht nach der Gleichung $5NaNO_2 + 9H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 5NaHSO_4 + 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$, sondern nach der Gleichung $5NaNO_2 + 3H_2SO_4 + 2MnO_4K = 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$ sich abspielt. Wurde die Titration so ausgeführt, daß nicht mehr als die nach der 2. Gleichung berechnete Menge Säure zugefügt wurde und eine Abscheidung von MnO_2 vermieden, so wurde tatsächlich die annähernd gleiche Menge

---

[1]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chem. 1, 149. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15. 169—170. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Zeitschr. Farb.-Textil-Chem. 1, 231. — [5]) Daselbst, S. 230—231. — [6]) Daselbst, S. 339. — [7]) Vgl. die vorigen Referate. — [8]) Chem. Ind. 25, 207—212. — [9]) Chem. News 85, 158.

Permanganat verbraucht, als wenn die Rk. in stark saurer Lsg. ausgeführt worden wäre. *Wg.*

Dr. Carl Übel in Stolberg II bei Aachen. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure. [D. R.-P. Nr. 127647][1]. — *Salpeter* wird zunächst einer teilweisen Zers. durch H_2SO_4 oder Polysulfat unterworfen; darnach wird die Mischung in einen Kessel, der hocherhitztes, etwa 300° heißes Bisulfat enthält, abgelassen, um die letzten Reste *Salpetersäure* auszutreiben. *Gthr.*

H. Erdmann. Über Orthosalpetersäure $(OH)_5N$ und die durch Wasserabspaltung daraus entstehenden Verbindungen[2]. — Vf. hat die Orthosalpetersäure, deren Existenz durch Darstellung ihres Acetylderivates seitens Pictet und Genequands[3]) neuerdings wieder sehr wahrscheinlich gemacht ist, durch Entfernen des Wassers aus ihrer wäss. Lsg. mittels Durchleitens trockener Luft bei 600 mm Unterdruck hergestellt. Bei — 15° ist sie beständig, kristallisiert in langen Nadeln und schm. bei — 35°. Die achtbasische Salpetersäure von der Formel $(OH)_4.N.O.N(OH)_4$ kristallisiert in gut ausgebildeten Prismen vom Smp. — 39°, die dreibasische Säure $O:N(OH)_3$ schm. bei — 34° und kristallisiert rhombisch, die einbasische $O<^{NO(OH)_2}_{NO(OH)_2}$ schm. bei — 65,2° und sd. bei 15 mm Druck bei 48°, die Salpetersäure von der Formel NO_3H endlich schm. bei — 42° und sd. unter 24 mm Druck bei 21,5°. *Wg.*

Auguste F. Leuba. Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von Ferro- oder Ferricyanalkali[4]. — Man entfernt die entsprechende Cyangruppe durch Zusatz konz. Rhodiniumchloridlsg. und prüft das klare Filtrat mit konz. H_2SO_4 und Ferrosulfat. Salpetrige Säure ist auf gleiche Weise nachweisbar. *Wg.*

J. K. Phelps. Titrimetrische Bestimmung der Salpetersäure[5]. — Vf. erhält mit Hollands Stickstoffbestimmungsmethode zu hohe Zahlen, die er auf nicht völligen Ausschluß des Sauerstoffs zurückführt. Er verschließt deshalb die Flasche mit der Nitratlsg. mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Öffnung ein verschließbarer Tropftrichter mit Hahn, durch dessen andere ein zweimal gebogenes, mit seiner einen Öffnung unter Hg befindliches Rohr führt. Eine bestimmte Eisenoxydulsalzlsg. wird in den Trichter gebracht und durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen der Flasche in diese eingesogen. In gleicher Weise wird mit konz. HCl nachgespült. Nach dem Eindampfen auf 10 bis 15 ccm wird mit Natriumcarbonat eine CO_2-atm. erzeugt und dann mit Permanganat oder Jod titriert. *Wg.*

Amé Pictet und P. Genequand. Über eine Verbindung von Essigsäure mit Salpetersäure[6]. — Wenn man Salpetersäure von der D. 1,4 mit dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid versetzt oder beliebige Mengen von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 mit Eisessig, so tritt Wärmeentw. ein, und bei der Dest. des Gemenges unter 730 mm geht

[1]) Patentbl. 23, 331. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 431—436. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 863; vgl. untenstehendes Referat. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 258; Ref. Chem. Centr. 73, II, 538. — [5]) Sill. Amer. J. [4] 14, 440—444. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 27, 863—867.

der Hauptteil bei 127,5 bis 128° über. Der konstante Sdp. der Fl., der höher liegt als der beider Komponenten, läßt auf die Entstehung einer chemischen Verb. schließen, die durch die Analyse und Bestimmung des Mol.-Gew. in Bromoform und Bromäthylen als ein Stoff von der Formel $C_4H_9NO_7$ und wahrscheinlich als eine *Diacetylorthosalpetersäure* anzusprechen ist. Durch W. und erhöhte Temperatur wird die Verb. in ihre Komponenten zerlegt. Hergestellt wurde ferner eine *Dipropioxylorthosalpetersäure*, während analoge Verbb. der Salpetersäure mit Ameisen-, Butter- und Isovaleriansäure nicht erhalten werden konnten. *Wg.*

Julius Tafel. Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure[1]). — Um die spez. Wirkung verschiedener Kathodenmaterialien auf ihre reduz. Wirkung auf Salpetersäure zu untersuchen, elektrolysiert Vf. Schwefelsäure und Salzsäure unter Zusatz von NO_3H zum Kathodenraume. Kathoden aus Quecksilber und gut amalgamierte Elektroden geben eine fast quantitative Ausbeute an Hydroxylamin, Bleikathoden geben im besten Falle 40 Proz., Kupferkathoden 15 Proz. Hydroxylamin, während Kupferkathoden, die mit Kupferschwamm bedeckt waren, nur 1 Proz. Hydroxylamin und eine fast quantitative Ausbeute an NH_3 ergaben. Andererseits ergaben Versuche über den zeitlichen Verlauf, daß die Reduktion an den Kupferelektroden nur äußerst langsam vor sich geht, an Kupferelektroden unter den gleichen Bedingungen Hydroxylamin vollkommen unverändert bleibt, während an amalgamierten Bleielektroden in 50%iger H_2SO_4 eine sehr langsame, in verd. Säure aber eine erhebliche Reduktion des Hydroxylamins statthat. Vf. zieht aus diesen experimentellen Befunden die Schlüsse, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zum Ammoniak an Kupferelektroden nicht über das Hydroxylamin führen kann, daß die normale kathodische Reduktion die an den Quecksilberelektroden beobachtete ist, und daß die Bildung von NH_3 auf eine spez. chemische Wirkung der Kupferkathode zurückzuführen ist. Zum Schluß teilt Vf. ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin aus Salpetersäure mit, und zwar in schwefelsaurer und salzsaurer Lsg. Im ersteren Falle konnten bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln 75 Proz. der Salpetersäure, im anderen sogar 81 Proz. der Salpetersäure als Hydroxylamin erhalten werden. Derartige Vorsichtsmaßregeln sind: Niedrighalten der Temperatur im Kathodenraume, Vermeidung zu hoher Konz. der Salpetersäure, Anwendung genügend konz. Schwefelsäure und Benutzung von amalgamierten Bleielektroden. *Wg.*

C. W. Volney. Über die Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure[2]). — Vf. untersucht die Einw. von Schwefelsäure auf Natriumnitrat, die er früher[3]) schon in zwei Folgerkk. zerlegt hatte. von folgendem Schema:

$$\text{I.}\quad 2\,NaNO_3 + 2\,H_2SO_4 = NaNO_3 + NaH_3(SO_4)_2 + HNO_3$$

$$\text{II.}\quad NaH_3(SO_4)_2 + NaNO_3 = 2\,NaHSO_4 + NO_3H.$$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 289—325. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24 222—226. — [3]) Vgl. JB. f. 1901, S. 266.

Bei Temperaturen bis + 20° reagiert weder H_2SO_4 noch Polysulfat merklich mit NO_3Na. Bei höheren Temperaturen geht die Rk. nach der Gleichung I vor sich, bei 165° reagiert das Salz NaH_3SO_4 mit einem zweiten Mol. $NaNO_3$. Die sich bildende Salpetersäure zers. sich entsprechend der hohen Temperatur. *Wg.*

A. Dupré. Die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter[1]). — Um den Perchloratgehalt von Salpeter festzustellen, bestimmt man einmal in einer eine Stunde lang im Nickeltiegel auf 545° erhitzten Probe von 20 g das Chlor, das andere Mal den Chlorgehalt von 10 g einer nicht erhitzten Probe. Aus der Differenz läßt sich der Perchloratgehalt berechnen. Das Chlor bestimmt der Vf., indem er einen aliquoten Teil der salpetersauren Lsg. mit geringem Überschuß von Silbernitratlsg. erhitzt und nach dem Filtrieren das überschüssige Silbersalz mit Rhodanammonium unter Zugabe eines Tropfens Eisenpersulfatlsg. zurücktitriert. *Wg.*

J. G. Lipman. Studien über Nitrifikation[2]). — Zweck der Untersuchung war, die Beeinflussung der Salpetersäurebildung im Boden durch den Zusatz verschiedener Düngemittel festzustellen. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs und des an organische Stoffe gebundenen diente die Methode von Kjeldahl, zur Bestimmung der Nitrate die Methode von Ulsch und die mit Benzolsulfosäure. Nitrite wurden nach der Methode von Griess bestimmt, Ammoniak nach der Dest. mit Magnesia mit Säure titriert. Qualitativ wurden Nitrite mit m-Phenylendiamin, Nitrate mit Brucin und Diphenylamin nachgewiesen. Die Versuche wurden so angestellt, daß bestimmte Bodenarten, mit den geeigneten Düngemitteln vermischt, in geeigneten Gefäßen mehrere Wochen lang stehen gelassen wurden und nach dieser Zeit der Boden mit viel Wasser ausgelaugt und auf seinen Gehalt an stickstoffhaltigen Salzen geprüft wurde. Es kamen drei Bodenarten zur Verwendung. Die ersten Versuche, die in Schalen vorgenommen wurden, ergaben alle unbefriedigende Ergebnisse, indem der gefundene Nitratgehalt fast in allen Fällen Verluste an Salpetersäure ergab. Es wurde deshalb eine weitere Reihe von Versuchen im Erlenmeyerkolben ausgeführt, die folgendes ergaben: Zusatz von Ammoniumsulfat, W. und Bodenextrakt ergab vollständige Umsetzung des Ammoniaks in Salpetersäure in der Versuchszeit, Zusatz von Natriumchlorid beeinträchtigt die Nitrifikation, kleine Mengen von Ferrosulfat schwächen sie, aber heben sie nicht ganz auf, Calciumcarbonat- und Cäsiumsulfatzusatz ergab unbestimmte Resultate. Ein Zusatz von 3 Proz. organischer Substanz verhinderte die Nitrifikation fast ganz, während ein Zusatz von 1 Proz. eine bessere Nitratausbeute lieferte als ein Zusatz von 0,5 Proz. *Wg.*

W. A. Withers und G. S. Fraps. Über die Nitrifikation in verschiedenen Bodenarten[3]). — Vff. untersuchen die Nitratbildung in einer größeren Anzahl von Bodensorten verschiedener Herkunft unter dem Einfluß verschiedener Düngemittel, um insbesondere die früher von ihnen aufgestellten Sätze zu bewahrheiten, daß Ammoniumsulfat die Nitratbildung hemme, daß freie Säure der Nitratbildung schädlich

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 825—827; Ref. Chem. Centr. 73, II, 477. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 171—186. — [3]) Daselbst, S. 528—534.

sei, und daß verschiedene Böden eine verschiedene Bakterienflora besäßen. Ihre Versuche bestätigen, daß tatsächlich saure, nicht durch Kalk neutralisierte Böden überhaupt keine Salpetersäurebildung zeigen, daß Calciumcarbonatzusatz die Nitrifikation in allen Fällen begünstigt. Durch die Tatsache, daß manche Bodenarten einen größeren Teil Salpetersäure aus dem zugesetzten Ammoniumsulfat, andere den größeren Teil aus dem organischen Stickstoff bilden, scheint der Beweis erbracht, daß einerseits die Bakterienflora der Böden verschieden, andererseits, daß Bakterien existieren, die direkt den organischen Stickstoff verbrennen. Durch wiederholten Ammoniumsulfatzusatz kann man die Fähigkeit eines Bodens, Ammoniumsulfat zu nitrifizieren, steigern. *Wg.*

E. B. Vorhees. Studien über Denitrifikation [1]). — Die sehr eingehende Untersuchung des Vfs. über den Gegenstand zerfällt in zwei Teile. Im ersten werden die bisher über den Gegenstand ausgeführten Arbeiten und Theorien einer eingehenden Besprechung und Kritik unterzogen, an die sich eine ausführliche Literaturübersicht anschließt. Im zweiten Teile der Untersuchung wird auf eine große Reihe sich über die Jahre 1898 bis 1900 erstreckender Versuche eingegangen und deren Ergebnis in übersichtlicher Weise zusammengestellt. Der Zweck der Düngversuche auf Erbsen-, Hafer- und Kornfeldern war, einerseits den relativen Dungwert des Stickstoffs einzelner Düngemittel festzusetzen, und andererseits den denitrifizierenden Einfluß gewisser Dünger bei gleichzeitigem Zusatz von stickstoffhaltigem Material bekannter Ausnutzungsfähigkeit festzustellen. Die Versuche ergaben, daß Nitrate in Berührung mit Dünger durch die in diesem enthaltenen Bakterien großenteils in Ammoniak, aber auch in gasförmigen Stickstoff oder nutzlos gebundenen organischen Stickstoff verwandelt werden. *Wg.*

Guntz. Über eine allgemeine Darstellungsmethode von Metallnitriden [2]). — Da das Lithiumchlorid sich von den anderen Metallchloriden durch seine hohe Bildungswärme auszeichnet, andererseits die Bildung von Lithiumstickstoff nur 49,5 cal. liefert, so benutzt der Vf. die Rk. $Li_3N + MeCl \longrightarrow LiCl + MeN$ zur Herstellung von anderen Metallnitriden. Bei der Rk. mit $FeCl_2$ und $FeCl_3$ bzw. ihren Chlorkaliumdoppelsalzen, die angewandt werden, um die Heftigkeit der Rk. herabzusetzen, läßt sich reines *Ferronitrid* von der Formel Fe_3N_2 bzw. reines *Ferrinitrid* von der Formel FeN erhalten. Auch Chrominitrid läßt sich herstellen, und hier verwandte der Vf. an Stelle des Li_3N auch mit Erfolg Mg_3N_2. Analoge Umsetzungen von Metallchloriden mit Lithiumwasserstoff zur Herstellung von Metallhydriden wurden vorgenommen, bisher jedoch mit negativem Erfolg, weil sich das Hydrür bei der hohen Temperatur der Rk. zers. *Wg.*

Henri Moissan. Über die Gegenwart von Argon, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen in den Gasen der Fumarolen des Mont Pelé auf Martinique [3]). — Da die Gase an der Öffnung der Fumarole ungefähr 400° heiß waren, so wurden sie in Porzellangefäßen aufgefangen. Es wurde der Inhalt von 4 Flaschen untersucht, deren Gehalt an den einzelnen Gasen sich als ziemlich ähnlich erwies. Eine

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 785—823. — [2]) Compt. rend. **135**, 738—740. — [3]) Daselbst, S. 1085—1088.

genaue Analyse von Probe 4 ergab folgende Stoffe: Wasserdampf, Stickstoff (54,94 Proz.), Kohlensäure (15,38 Proz.), Sauerstoff (13,67 Proz.), Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd, Argon, Spuren von Schwefel und Chlorwasserstoff, dagegen kein Äthylen, Acetylen und keinen Schwefelwasserstoff. Bemerkenswert ist der beträchtliche Gehalt an brennbaren Gasen: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und der Gehalt an Argon (0,71 Proz.). Der Kohlenoxydgehalt macht das Gas sehr giftig, wodurch sich die große Zahl der Opfer bei der Katastrophe auf Martinique miterklären läßt. *Wg.*

Henri Moissan. Über die Anwesenheit von Argon in den Gasen der Bordeuquelle zu Luchon und über die Gegenwart von freiem Schwefel in der Schwefelquelle der Grotte und in den Inhalationsdämpfen[1]. — Eine Analyse der Gase der Bordeuquelle zu Luchon ergab einen großen Gehalt an Stickstoff (96,22 Proz.), einen geringen an Methan (1,22 Proz.) und Argon (2,56 Proz.). Die spektralanalytische Untersuchung des letzteren Gases ergab keine Anwesenheit von Helium. Die Dämpfe der Grottenquelle, die eine Temperatur von 59° hat und zu Inhalationszwecken gebraucht werden, schwärzen in kurzer Zeit Silbergegenstände, zeigen aber Gehalt an H_2S weder durch den Geruch, noch durch toxische Wirkung an. Nähere Untersuchungen der kondensierten Dämpfe ergaben keinen Gehalt an arseniger Säure, dagegen einen Gehalt an freiem Schwefel. Der Nachweis der Löslichkeit von S in destilliertem W. von 60° bestätigte diesen Befund. Geringer Gehalt an Natriumsulfid (1 : 1000) erhöht die Löslichkeit bedeutend. Als Ursachen der Bildung von freiem Schwefel in den Dämpfen werden folgende Tatsachen angegeben: 1. Langsame Verbrennung von H_2S. 2. Rk. zwischen einer Spur SO_2 und dem H_2S. 3. Verdampfung des gelösten Schwefels. *Wg.*

Ch. Moureu. Über einige Quellen von Mineralgasen[2]. — Vf. untersuchte die Zus. der Gase, die sich aus mehreren Quellen der Pyrenäen entwickeln. Es ergab sich in allen 5 Fällen ein starker Gehalt an Stickstoff, immer auch Gehalt an Argon, in einem Falle an Helium. Die von dem Vf. 1895 untersuchten Gase der Quelle Maizières enthielten 8 Proz. eines Helium-Argongemenges. Vf. nimmt an, daß die Gase aus ihren Verbb. mit Mineralien durch Einw. von Hitze und W. entstehen. *Wg.*

H. Wilde. Über die Klassifizierung und die Atomgewichte von Neon, Argon, Krypton und Xenon[3]. — Vf. ordnet die Edelgase innerhalb seiner Atomgewichtstabelle in eine Serie mit dem Stickstoff von der allgemeinen Atomgewichtsformel $H \times 7n$ ein, wobei n die Werte 1, 2, 3, 6, 9 hat und demnach den Elementen der Reihe nach die folgenden Atomgeww. zukämen: Ne = 7, N = 14, Ar = 21, Kr = 42, Xe = 63. Die größte Abweichung von den durch Ramsay und Travers[4] experimentell ermittelten DD. zeigt das Neon mit der D. 9,96. Diese Abweichung aber ist aus der Schwierigkeit der Reindarst. des Neons erklärlich. Vf. weist auf die Tatsache hin, daß, während die Gesetze der Verbb. und der Kristallographie auf exakter mathematischer Grundlage gegeben werden können, eine exakte mathematische

[1]) Compt. rend. **135**, 1278—1283. —. [2]) Daselbst, S. 1335—1337. — [3]) Daselbst **134**, 770—772, 864. — [4]) Phil. Trans. **197**, 1901.

Beziehung zwischen den Atomgeww. bisher nicht hat aufgestellt werden können. Vf. glaubt jedoch, in der Kristallographie Abweichungen vom Gesetz der konstanten Winkelsumme beobachtet zu haben. *Wg.*

G. Martin. Ist Argon ein Element[1])? — Die elementare Natur der von Ramsay aufgefundenen Edelgase kann noch nicht als sicher erwiesen angesehen werden, da bisher nur physikalische Eigenschaften zum Beweise ihrer elementaren Natur haben herangezogen werden können. Dies ist um so bedenklicher, als gerade die benachbarten Elemente in der 8. Gruppe des periodischen Systems fast identische Atomgeww. und chemische Eigenschaften besitzen, und es erhellt, daß, wenn z. B. Argon aus 3 einatomigen elementaren Gasen bestände, deren Atomgeww. nur einen Bruchteil einer Einheit auseinanderlägen, seine Zerlegung mit physikalischen Methoden so gut wie ausgeschlossen wäre. *Wg.*

Phosphor.

Rudolf Schenck. Über den roten Phosphor[2]). — Das bisher vorliegende experimentelle Material genügt nicht zur Entscheidung der Frage, ob die Allotropie des P auf Polymorphie oder Polymerie beruht. Ist die Umwandlung des weißen P in roten der Übergang in eine polymorphe Form, so ist die Abscheidung der roten Modifikation aus der Schmelze oder Lsg. der weißen wie ein Kristallisationsvorgang, d. h. als monomol. Rk. aufzufassen. Wenn aber der rote P ein *Polymerisations*prod. des weißen ist, so muß ein Mol. der roten Form aus mehreren Moll. der weißen bestehen, die Rk., die zur Bildung des roten P führt, polymol. sein. Geführt durch diese Überlegung, hat Vf. die Umwandlung des weißen P in roten in PBr_3-Lsg. bei 172 und bei 184° unter Zusatz von P_2J_4, sowie ohne Zusatz eines Katalysators messend verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten berechnet unter Annahme 1. monomol. 2. bimol., 3. trimol. Rk. Am besten stimmten die Werte überein für eine bimol. Rk.: es beteiligen sich also an der Bildung des roten P-Mol. 2 Moll. weißen P, der rote P ist ein Polymerisationsprod. des weißen. Dies führt nicht notgedrungen zu dem Schluß, daß der rote P die Mol.-Formel $(P_4)_2=P_8$ besitzt. Seine Bildung dürfte vielmehr stufenweise erfolgen, derart, daß sich im ersten Stadium, dem einzigen, über das die Reaktionsgeschwindigkeit Auskunft gibt, die Verb. P_8 bildet, die sich dann mit großer Geschwindigkeit höher polymerisiert. Das chemische Verhalten des roten P, das von dem des weißen so stark abweicht, spricht in der Tat für ein hoch polymerisiertes Prod. *Bm.*

P. E. Alessandri. Über den Nachweis von Phosphor in Vergiftungsfällen[3]). — Vf. bestätigt die Angaben Bindas, nach denen man P selbst in geringster Menge ohne besondere Apparate folgendermaßen nachweisen kann. Aus der zu prüfenden Masse werden kleine Proben herausgenommen, gut verrührt und im Dunkeln auf eine erhitzte Glasplatte gebracht, wobei die charakteristische Phosphorescenz auftritt. Andere Proben werden in A. oder CS_2-Lsg. verdampft, die Dämpfe in

[1]) Chem. News 85, 9. — [2]) Ber. 35, 351—358. — [3]) L'Orosi 24, 397—407; Ref. Chem. Centr. 73, I, 831—832.

salpetersaure Molybdänsäure, sowie in $AgNO_3$ geleitet und die erhaltenen Niederschläge, sowie der Verdampfungsrückstand mikroskopisch untersucht. P im Verdampfungsrückstand der CS_2-Lsg. kann auch an der Grünfärbung der Flamme erkannt werden. *Bm.*

Conrad Stich. Phosphornachweis bei Terpentinölmedikation [1]). — Fäces und Leber, in denen auf P geprüft werden sollte, wurden mit Bzl. ausgeschüttelt, die filtrierte Fl. destilliert und nach Zusatz von etwas Terpentinöl bei mäßigem Luftstrom abgedunstet. Eigenartig verzweigte Kristallskelette werden hierbei erhalten, die durch alkoh. Ag-Lsg. sich als P charakterisieren ließen. *Tr.*

Conrad Stich. Zur Phosphorölfrage [2]). — Nach Vf. sind verd. ölige Phosphorlsgg. (1 : 1000) ungefähr 6 Monate haltbar. Reines und ozonisiertes Terpentinöl beeinflussen den Gehalt des gelösten P nicht. Zur P-Bestimmung benutzt Vf. die Acetonsilberfällung und wäscht, um Entzündungen zu vermeiden, mit Ä.-Aceton, dann mit A. aus, behandelt mit HNO_3 und entfernt Ag mit HCl. *Tr.*

Carl Fischer. Beiträge zur Kenntnis über die im Handel befindlichen Zündwaren und über ihre Untersuchung [3]). — Herstellung und Bestandteile, allgemeines physikalisches Verhalten, sowie spezielle Verhältnisse bei Einw. von feuchter Luft, ferner die Untersuchung der Zündwaren auf weißen P und die sonstigen Komponenten werden besprochen. Da $KClO_3$ den Nachweis von weißem P nach Mitscherlich stören kann, ist es vorher mit kaltem W. auszuziehen. Zum Schluß werden die in Deutschland für Zünd- und Reibflächenmassen erteilten Patente aufgezählt. *Bm.*

F. Bodroux. Über eine Bereitung von gasförmigem Phosphorwasserstoff [4]). — Anstatt nach Matignon [5]) von reinem Aluminiumphosphid auszugehen, benutzt Vf. den Rückstand von der Verbrennung eines Gemisches aus 2 Tln. gepulvertem Al und 1 Tl. rotem P, oder eines solchen aus gleichen Teilen Magnesiumpulver und rotem P; die erhaltenen Massen werden durch H_2O zerlegt. *Bm.*

E. Rupp und Finck. Die Jodometrie von Hypophosphiten und Hypophosphaten [6]). — Im Gegensatz zur phosphorigen Säure wird unterphosphorige Säure bzw. Hypophosphit durch J in alkalischer Lsg. kaum angegriffen. In stark schwefelsaurer Lsg. vollzieht sich jedoch bei einer Reaktionsdauer von etwa 10 Stdn. die Oxydation nach der Gleichung $H_3PO_2 + J_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HJ$. Titriert man hierauf das überschüssig zugesetzte J zurück, so werden etwas zu hohe Resultate erhalten, weil auch in der sauren Lsg. H_3PO_3 durch J spurenweise zu H_3PO_4 weiter oxydiert wird. Genauere Zahlen bekommt man, wenn man nach erfolgter Rücktitration mit $NaHCO_3$ alkalisiert, nochmals $^1/_{10}$ n-Jodlsg. im Überschuß zufügt und nach 1 bis $^1/_2$ Stdn. den letzteren zurückmißt. Es ist dann sämtliche H_3PO_3 zu H_3PO_4 oxydiert nach der Gleichung $H_3PO_3 + J_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HJ$, und es be-

[1]) Pharm. Zeitg. 47, 567. — [2]) Daselbst, S. 500—502; vgl. auch JB. f. 1901, S. 269. — [3]) Arbb. Kais. Ges.-Amts 19, 300—327. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 568—569. — [5]) Daselbst 23, 498; vgl. JB. f. 1900, S. 402. — [6]) Arch. Pharm. 240, 663—675.

rechnet sich aus dem Gesamtverbrauch das Resultat gemäß $H_3PO_2 + 4J + 2H_2O = H_3PO_4 + 4HJ$. Da immerhin die Oxydation von H_3PO_3 zu H_3PO_4 in der sauren Lsg. nur spurenweise eintritt, ist bei reinen Hypophosphiten der Jodverbrauch bei der alkalischen Titration nur wenig kleiner als bei der sauren Titration. Dies ermöglicht die ungefähre Bestimmung von H_3PO_3 neben H_3PO_2, denn in diesem Falle wird die alkalische Titration mehr J verbrauchen als die saure, und diese Differenz der von Anfang an vorhandenen H_3PO_3 entsprechen. Vff. bestimmen in dieser Weise H_3PO_2 und H_3PO_3 nebeneinander in Gemischen derselben, wie sirupöser „unterphosphoriger Säure" und sog. phosphatischer Säure, dem Oxydationsprod. des P an feuchter Luft. Endlich zeigen Vff., daß Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$, nach einstündigem Kochen mit HCl sich jodometrisch verhält wie H_3PO_3, d. h. 2 Atome J verbraucht, ein Beweis, daß die $H_4P_2O_6$ durch die HCl in ihre Komponenten H_3PO_4 und H_3PO_3 zurückhydratisiert wurde. *Bm.*

Theodor Panzer. Über das Verhalten von unterphosphorigsaurem Calcium im tierischen Körper[1]). — Ausgehend von der Tatsache, daß beim Nachweis von phosphoriger Säure bei Vergiftungsfällen mittels der Dusart-Blondlotschen Probe die — therapeutisch verwendete — unterphosphorige Säure die gleichen Erscheinungen gibt wie die phosphorige Säure, hat Vf. das Schicksal von Calciumhypophosphit im Organismus untersucht. Bei Eingabe von 1 g konnte beim Hunde schon nach $^1/_4$ Stde. unterphosphorige Säure im Harn nachgewiesen werden, die Ausscheidung war nach 22 Stdn. beendet. In Blut, Leber, Nieren, Gehirn wurde keine unterphosphorige Säure gefunden, auch nicht in Magen und Darm, vorausgesetzt, daß dieselben von ihrem Inhalt sorgfältig befreit wurden. Beim Menschen konnte im Harn Hypophosphit erst $^1/_2$ Stde. nach Verabreichung nachgewiesen werden, am zweitfolgenden Tage war die Ausscheidung jedenfalls beendet. Für die forensische Praxis ergibt sich daraus, daß auf Hypophosphit nur dann Rücksicht genommen werden muß, wenn die angeblich vergiftete Person an den letzten Tagen solches eingenommen hat: in diesem Falle sind Harn und Inhalt des Magendarmkanals von der Untersuchung auszuschließen. *Bm.*

E. Rupp und A. Finck. Die Jodometrie von phosphoriger Säure und Phosphortrihalogeniden[2]). — Jod wirkt in *bicarbonatalkalischer* Lsg. auf phosphorige Säure bzw. Phosphite nach der Gleichung ein: $H_3PO_3 + J_2 + H_2O = 2HJ + H_3PO_4$. Da die Rk. gegen Ende träge verläuft, muß Rücktitration angewendet werden. Die Analysensubstanz wird mit $NaHCO_3$ alkalisch gemacht, in verschlossener Flasche, vor Licht geschützt, 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit stark überschüssiger $^1/_{10}$n-Jodlsg. stehen gelassen und darauf der Jodüberschuß mit Thiosulfat und Stärke als Indicator zurückgemessen. Die Methode ist auch verwendbar zur Bestimmung des Gehalts an Phosphortrihalogenid in Halogenphosphorpräparaten, indem man zunächst in W. löst und die dabei gebildete $P(OH)_3$, wie beschrieben, bestimmt. Phosphorjodide lassen sich jedoch nicht auf diese Weise analysieren. *Bm.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 11—14. — [2]) Ber. 35, 3691—3693.

C. Montemartini und U. Egidi. Studien über die Säuren des Phosphors. Reaktion zwischen phosphoriger Säure und Quecksilberchlorid [1]). — Die Rk. $2\,HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = 2\,HgCl + 2\,HCl + H_3PO_4$ spielt sich zwischen 3 Moll. zweier verschiedenen Substanzen ab (die aktive Masse des als Lösungsmittel fungierenden W. wird als konstant angesehen). Vff. haben sich die Frage vorgelegt, ob es sich um eine Rk. zweiter oder dritter Ordnung handelt. Sie messen die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bestimmung der jeweilig in Lsg. befindlichen Menge von $HgCl_2$ und kommen zu dem Ergebnis, daß die Rk. dritter Ordnung ist, aber durch schwer zu bestimmende Faktoren in hohem Maße beeinflußt wird. Vff. haben weiterhin den Einfluß eines Überschusses von HCl, von H_3PO_3, bzw. von $HgCl_2$ studiert. Bei einem Verhältnis $4\,HgCl_2 : H_3PO_3$ oder $2\,HgCl_2 : 2\,H_3PO_3$ erscheint die Rk. als eine zweiter oder dritter Ordnung. Hieraus kann in Verbindung mit der Tatsache, daß beim Verhältnis $2\,HgCl_2 : H_3PO_3$ die Rk. dritter Ordnung ist, gefolgert werden, daß bei noch weiterer Vermehrung der aktiven Masse eines der reagierenden Körper man zu einer deutlich ausgeprägten Rk. zweiter Ordnung gelangen dürfte. *Bm.*

Charles A. West. Phosphortetroxyd [2]). — Thorpe und Tutton [3]) haben ein zwischen P_2O_3 und P_2O_5 stehendes Oxyd des P von der empirischen Formel PO_2 aufgefunden und in Analogie mit N_2O_4 und Sb_2O_4 als Tetroxyd aufgefaßt. Sie zogen den Namen Phosphorosophosphoroxyd vor, da sie das Mol.-Gew. der Verb. nicht bestimmen konnten. Vf. hat nun diese Lücke ausgefüllt. Durch Erhitzen von P_2O_3 im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 250° und mehrfaches Umsublimieren im Vakuum erhielt er reines PO_2. Mit W. scheint sich dasselbe nach der Gleichung umzusetzen: $2\,PO_2 + 2\,H_2O = HPO_3 + H_3PO_3$. Ein für die Mol.-Gew.-Best. nach der Gefrier- oder Siedemethode geeignetes Lösungsmittel konnte nicht gefunden werden. Die Bestimmung der Dampfd. nach Victor Meyer im App. von Tilden und Barnett [4]) führte bei 900° nicht zum Ziel, da die Substanz bei dieser Temperatur sich zu langsam verflüchtigt. Dagegen ergaben vier übereinstimmende, bei 1400° ausgeführte Versuche das überraschende Resultat, daß das Mol.-Gew. der Formel P_8O_{16} entspricht, also doppelt so groß ist, wie aus dem Vergleich mit den ja ebenfalls aus den Dampfdd. erschlossenen Molekulargrößen P_4O_6 und P_4O_{10} des Phosphortri- bzw. -pentoxyds erwartet wurde. Zur Kontrolle wurden im gleichen App. bei derselben Temperatur Dampfd.-Bestst. mit Phosphorpentoxyd ausgeführt; im Mittel wurde das Mol.-Gew. zu 300,4 gefunden, während die Formel P_4O_{10} 284 erfordert. Die hier erzielte Annäherung ist größer als die von Tilden und Barnett [5]) erreichte. *Bm.*

T. H. Byrom. Die lösende Wirkung von Phosphorsäure [6]). — Phosphorsäure löst bei etwa 300° leicht Ferrosilicium und Spiegeleisen, ebenso Ferrochrom mit 10 bis 50 Proz. Cr und Chromit. Bei 0,3 g Substanz und etwa 6 ccm Phosphorsäure von der D. 1,75 dauert die Auflösung 15 bis 20 Min. Man verwendet Platingefäße oder setzt bei Verwendung

---

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II, 182—196. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 923—929. — [3]) Daselbst 49, 833; JB. f. 1886, S. 343. — [4]) Chem. Soc. J. 69, 154; JB. f. 1896, S. 443. — [5]) Daselbst. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 214; Ref. Chem. Centr. 73, I, 835.

von Glasgefäßen 2 ccm konz. H_2SO_4 zu, wodurch die Ausscheidung von Kieselsäure aus dem Glase vermieden wird. *Bm.*

H. Girau. Über ein saures Mononatriumorthophosphat [1]). — Die Kristalle, die die Cylinder der Metaphosphorsäure des Handels überziehen, wenn dieselben längere Zeit in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, bestehen nicht, wie Zettnow [2]) annahm, aus Pyrophosphoräure, sondern stellen ein Salz $P_2O_8NaH_5$ dar, das als Mononatriumsalz dem Sesquinatriumphosphat $P_2O_8Na_3H_3$ von Joulie [3]) entspricht. Aus der Bestimmung der Lösungswärme geht hervor, daß eine Verb. vorliegt und nicht ein Gemenge aus PO_4H_3 und PO_4NaH_2. Die neue Substanz ist ll. in W. und zerfließlich. Sie dürfte aus der Handelsmetaphosphorsäure, welche nach Analysen des Vfs. etwa die Zus. $PO_3Na + PO_3H$ besitzt, durch Fixierung von $2H_2O$ entstehen. Hieraus folgt auch entsprechend den Beobachtungen Sabatiers, daß Metaphosphorsäure sich direkt in Orthophosphorsäure verwandelt, ohne erst in Pyrosäure überzugehen. *Bm.*

Henri Lasue. Über Ammoniumcalciumphosphat [4]). — Vf. erhielt Calciumammoniumphosphat $Ca(NH_4)PO_4 . 7H_2O$, indem er eine Lsg. von $CaCO_3$ in HCl mit Citronensäure und NH_3 versetzte, konz. Ammoniumphosphatlsg. zugab und bei 4 bis 6° kristallisieren ließ. Das Salz bildet derbe, glänzende Kristalle, die schon durch kaltes W. in unl. $Ca_3(PO_4)_2$ und l. $(NH_4)_3PO_4$ zerlegt werden; dies dürfte der Grund sein, daß Beurthe [5]) die Verb. nicht erhalten hat. Die Herstellung des analogen Barytsalzes ist dem Vf. bisher nicht gelungen. *Bm.*

C. Montemartini und U. Egidi. Studien über die Säuren des Phosphors. 2. Mitteilung. Geschwindigkeit der Hydratisierung der Pyrophosphorsäure [6]). — Vff. haben die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure: $H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$ messend verfolgt in analoger Weise, wie sie dies früher [7]) für die Metaphosphorsäure getan haben. Es handelt sich ebenfalls um eine Rk. erster Ordnung. Lsgg. von Pyrophosphorsäure können sich nicht lange halten; sie sind um so beständiger, je verdünnter sie sind. Unter gleichen Bedingungen hydratisiert sich die Metaphosphorsäure weit langsamer als die Pyrosäure. Im Gegensatz zu den Säuren sind pyro- und metaphosphorsaure Salze — untersucht wurden die Na-Salze — in wäss. Lsg. sehr beständig. *Bm.*

H. Girau. Über die Acidität der Pyrophosphorsäure [8]). — Vf. leitet die Bildungswärmen der Pyrophosphate ab und findet:

$P_2O_7H_4$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7NaH_3$ (fest) . . . . + 64,8 cal.
$P_2O_7NaH_3$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7Na_2H_2$ (fest) . . . . + 59,90 „
$P_2O_7Na_2H_2$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7Na_3H$ (fest) . . . . + 46,56 „
$P_2O_7Na_3H$ (fest) + Na (fest) = $P_2O_7Na_4$ (fest) . . . . + 45,18 „

Danach scheint die Säure zwei stark saure und zwei schwach saure Funktionen zu besitzen. Legt man die von de Forcrand [9]) für Ortho-

---

[1]) Compt. rend. **134**, 711—713. — [2]) Pogg. Ann. **145**, 643. — [3]) Compt. rend. **134**, 604. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 131—135. — [5]) Daselbst **23**, 422; JB. f. 1900, S. 394. — [6]) Gazz. chim. ital. **32**, I, 381—388. — [7]) Daselbst **31**, I, 394; JB. f. 1901, S. 141. — [8]) Compt. rend. **134**, 1499—1502. — [9]) Daselbst **115**, 610; JB. f. 1892, S. 351.

phosphorsäure aufgestellte Theorie der intramol. Verbb. zu grunde, so sind die vier sauren Funktionen der Phosphorsäure:

$$\begin{matrix}(2)\,OH \\ (4)\,OH\end{matrix}>PO-O-PO<\begin{matrix}(OH)\,(1) \\ (OH)\,(3)\end{matrix}$$

unter sich identisch. Die beiden ersten Substitutionen von Na treffen die Stellungen 1 und 2 unter gleichzeitiger Bildung von intramol. exothermischen Verbb. mit den noch unveränderten Nachbarfunktionen. Die Wärmeentw. muß daher annähernd gleich und zu stark sein. Den beiden letzten Substitutionen in 3 und 4 muß die endothermische Zers. der intramol. Verbb. vorausgehen, die Wärmeentwickelung daher eine gleiche und zu schwache sein. Die wirkliche Acidität der $H_4P_2O_7$ entspricht dem Mittelwert + 54,11 cal.; er ist größer als der Mittelwert + 49,20 der H_3PO_4. Feste $H_4P_2O_7$ erhielt Vf. durch Zerlegung des Ag-Salzes mit HCl-Gas. Mononatriumpyrophosphat, $NaH_3P_2O_7$, wurde dargestellt durch Erhitzen von $Na_2H_2P_2O_7$ mit stark überschüssiger $H_4P_2O_7$ und Abpressen der Masse zwischen porösen Platten bei 110 bis 120° im Vakuum über P_2O_5. *Bm.*

H. Girau. Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure[1]). — Die früheren Versuche[2]) des Vfs. waren mit einer mit AgCl verunreinigten $P_2O_7H_4$ angestellt. Er hat nunmehr reine, kristallisierte Säure erhalten und für die Lösungswärme gefunden:

$P_2O_7H_4$ (krist.) + aq = $P_2O_7H_4$ (gelöst) . . . . . + 7,93 cal.

Smp. der kristallisierten Säure + 61°. Für die Wärmetönung beim Übergang der Pyrophosphorsäure in Orthosäure wurde gefunden:

$P_2O_7H_4$ (flüssig) + H_2O (flüssig) + aq = 2 PO_4H_3 (gelöst) . . . + 14,47 cal.
$P_2O_7H_4$ (fest) + H_2O (flüssig) + aq = 2 PO_4H_3 (gelöst) . . . + 12,35 „

Hieraus folgt die Schmelzwärme der Pyrophosphorsäure zu — 2,12 cal., während sich aus dem Vergleich der Lösungswärmen der festen und flüssigen Säure die Schmelzwärme — 2,29 cal. ergibt. Unter Berücksichtigung der Gleichungen:

PO_4H_3 (fest) + aq = PO_4H_3 (gelöst) . . . + 2,69 cal. (Thomsen)
P + O_4 + H_3 = PO_4H_3 (fest) . . . . + 304,1 „ (Thomsen)

olgt ferner:

$P_2O_7H_4$ (fest) + H_2O (flüssig) = 2 PO_4H_3 (fest) . . . + 6,97 cal.
$P_2O_7H_4$ (flüssig) + H_2O (flüssig) = 2 PO_4H_3 (fest) . . . + 9,09 „
$P_2O_7H_4$ (gelöst) + H_2O (flüssig) = 2 PO_4H_3 (gelöst) . . . + 4,25 „
P_2 + O_7 + H_4 = $P_2O_7H_4$ krist.: + 532,23 cal.; flüssig: + 529,94 cal.; gelöst: + 540,16 cal.

Für die Berechnung der Bildungswärme der Pyrophosphorsäure bei Entstehung aus den Elementen benötigt man die Wärmetönung bei Bildung der Orthosäure aus den Elementen; da letztere, von Thomsen bestimmte Zahl nur annähernd gilt[3]), so ist die gleiche Einschränkung für die Bildungswärme der Pyrophosphorsäure zu machen. *Bm.*

H. Girau. Thermische Studie über Metaphosphorsäure[4]). — Vf. bestimmte 1. die Wärmetönung beim Übergang der Metaphosphorsäure

---

[1]) Compt. rend. **135**, 961—963. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Berthelot, Thermochimie II, 115. — [4]) Compt. rend. **135**, 1333—1335.

in Orthophosphorsäure: PO_3H (fest) + H_2O (flüssig) = PO_4H_3 (fest) + 10,22 cal.; 2. die Lösungswärme der festen Metaphosphorsäure: + 9,76 cal.; 3. die Lösungswärme von geschmolzenem Natriummetaphosphat + 3,97 cal.; 4. die Neutralisationswärme von gelöster Metaphosphorsäure mit gelöstem NaOH = 14,84 cal. Es folgt weiter: PO_3H (fest) + Na (fest) = PO_3Na (fest) + H + 63,03 cal. Letztere Zahl mißt die Acidität der Metaphosphorsäure und ist von gleicher Größenordnung wie die entsprechenden Zahlen für die starken Säuren. Endlich berechnet sich die Bildungswärme der festen Metaphosphorsäure aus den Elementen zu 224,88 cal., doch ist bezüglich dieser Zahl dieselbe Einschränkung, und zwar aus den nämlichen Gründen zu machen wie bei der Bildungswärme der Pyrophosphorsäure. *Bm.*

J. C. und F. C. Blake. Über den Verlauf der Hydratation der Metaphosphorsäure[1]). — Vff. haben die Umwandlung der Metaphosphorsäure in wäss. Lsg. in Pyro- bzw. Orthophosphorsäure messend verfolgt mit Hilfe der von Duane[2]) beschriebenen, auf Änderung des Brechungsindex beruhenden Methode. Das erhaltene Kurvenbild entspricht jedoch nicht dem Reaktionsverlauf, da die Bedingungen des Guldberg-Waageschen Gesetzes nicht erfüllt sind. Die für eine richtige Interpretation der erhaltenen Resultate notwendigen Versuche konnten Vff. zurzeit noch nicht anstellen. *Bm.*

Martha Austin. Die Ammoniumdoppelphosphate in der Analyse[3]). — Bei der Fällung von Zn und Mn als NH_4-Doppelphosphate hat Dakin[4]) vorgeschlagen, als Fällungsmittel Ammoniumphosphat anzuwenden und zunächst mit einer 1%igen Lsg. desselben, zuletzt mit A. auszuwaschen, während Vf. als Reagens $Na(NH_4)HPO_4$ und als Waschfl. verd. NH_3 angegeben hatte. Da in ammoniakalischer Lsg. bei Ggw. von überschüssigen Ammoniumsalzen gearbeitet wird, erscheint es jedoch völlig gleichgültig, was für ein Phosphat man zur Fällung benutzt, wofern dasselbe nur l. ist. Das Auswaschen mit Ammoniumphosphat und darauf mit A. — dessen Stärke Dakin übrigens nicht angibt — bedeutet aber direkt eine Fehlerquelle, da dabei eine gewisse, von der Konz. des A. abhängige Menge des Salzes im Niederschlage zurückbleibt. Um richtige Resultate zu erhalten, ist es ferner unbedingt notwendig. das Filtermaterial des Goochtiegels aus reinem *wasserfreien* Asbest herzustellen; solchen hat Dakin nicht angewandt, denn nach seiner eigenen Angabe löste sich sein Asbest merklich in Lsgg. von Ammoniumphosphat. Wenn seine Zahlen trotz beider Fehlerquellen, die in demselben Sinne, nämlich einer Vermehrung des scheinbaren Gew. des Niederschlages wirken, mit den Resultaten der Vff. übereinstimmen, so ist dies nur so zu erklären, daß Dakins Niederschlag eine von der Formel $NH_4\overset{II}{Me}PO_4$ abweichende Zus. hat. Ungeeigneten Asbest haben auch Miller und Page[5]) in Händen gehabt, weswegen ihre Kritik an dem Verfahren des Vf., Cd als Ammoniumdoppelphosphat zu fällen und zu bestimmen, zurückgewiesen wird. *Bm.*

---

[1]) Amer. Chem. J. 27, 68—74. — [2]) JB. f. 1901, S. 140. — [3]) Sill. Amer. J. [4] 14, 156—160; Zeitschr. anorg. Chem. 32, 366—371. — [4]) Chem. News 82, 101; 83, 37; vgl. JB. f. 1900, S. 432, 461. — [5]) School of Mines Quarterly 22, 391.

F. Pilz. Neue Laboratoriumsapparate[1]). — Mit Hilfe seines Rotationsglühgestelles erreicht Vf. ein schnelles und sicheres Glühen von phosphorsaurer Ammoniummagnesia im Goochtiegel. Die Vorrichtung besteht aus einem massiven Gestell mit einem drehbaren Kranz von fünf bis sechs Eisenringen mit Dreiecken und ebensovielen geeignet aufgestellten Brennern. Der Tiegel mit dem Niederschlag wird feucht aufgesetzt und in dem Maße, wie weitere Tiegel fertig werden, um eine Fünftel- oder Sechsteldrehung des Kranzes vorgeschoben, wodurch der Tiegel vorgetrocknet nach und nach immer stärker erhitzt und auf dem letzten fertig geglüht wird. Es kann also die Operation des Glühens ausgeführt werden, ohne daß Tiegel oder Brenner verstellt zu werden brauchen. *B.*

Auguste F. Leuba. Über den Einfluß des Ferrocyankaliums auf die Fällbarkeit der Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat[2]). — Versucht man, Phosphorsäure mit Molybdänmischung aus salpetersaurer Lsg. bei Ggw. von Ferrocyankalium zu fällen, so resultiert ein dicker braunroter Niederschlag. Derselbe ist in Sodalsg. ll.; wenn man diese Lsg. mit HNO_3 genau neutralisiert und gelinde erwärmt, so fällt normales, gelbes Ammoniumphosphormolybdat aus. *Bm.*

Gregory Paul Baxter. Die Bestimmung von Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat[3]). — Vf. hat die bekannte Tatsache bestätigt, daß bei der Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänmischung unter bestimmten Bedingungen, die genau beschrieben werden, ein Niederschlag von konstanter Zus. erhalten wird. Derselbe entspricht der Formel $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$, schließt jedoch stets Ammoniummolybdat ein. Da die Menge des letzteren jedoch bei gleichförmiger Arbeitsweise konstant ist, so kann aus dem Gew. des Niederschlages an der Hand einer vom Vf. gegebenen Kurve die vorhandene Phosphorsäure richtig ermittelt werden. *Bm.*

Jos. Cézar. Zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniumphosphormolybdats[4]). — Vf. hat die Versuche von Nyssens wiederholt und gute Resultate erhalten. Der Niederschlag des Ammoniumphosphormolybdats wird in 150 bis 200 ccm Fl. und mit nur geringem Überschuß von $^1/_2$n-NaOH titriert. Getrocknete wie feuchte Niederschläge geben die gleichen Zahlen. Da der nach Vorschrift des Vfs. getrocknete Niederschlag 3,789 Proz. P_2O_5 enthält, andererseits 100 g desselben 49,46 g NaOH zur Neutralisation verbrauchen, so berechnet sich 1 g P_2O_5 = 13,05 g NaOH. Bei Ggw. von l. Kieselsäure enthält der Niederschlag 3,84 Proz. P_2O_5. Vf. hält diese Titriermethode für sehr aussichtsreich. *Bm.*

E. Riegler. Eine neue gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia nach der Molybdänmethode[5]). — $BaCl_2$ fällt aus einer ammoniakalischen Lsg. von phosphormolybdänsaurem Ammonium sämtliche MoO_3, sowie P_2O_5 als $Ba_{27}(MoO_4)_{24}P_2O_8 + 24H_2O$ mit 1,75 Proz. P_2O_5, so daß man aus dem Gew. des Niederschlages den

---

[1]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 5, 921—923; Ref. Chem. Centr. 73, II, 558. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 257; Ref. Chem. Centr. 73, II, 538. — [3]) Amer. Chem. J. 28, 298—315. — [4]) Bull. ass. Belg. chim. 16, 247—253; Ref. Chem. Centr. 73, II, 820—821. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 675—686.

P_2O_5-Gehalt der Untersuchungssubstanz erfährt. An Stelle der Wägung oder in Kombination mit derselben kann man mit einer bestimmten Menge titrierter $BaCl_2$-Lsg. fällen und in der vom Niederschlage abfiltrierten Fl. den Überschuß des $BaCl_2$ gasometrisch bestimmen: hierzu wird derselbe in $Ba(JO_3)_2$ übergeführt, letzteres mit Hydrazinsulfat zusammengebracht und der dabei nach der Gleichung $Ba(JO_3)_2 + 3N_2H_4H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_2SO_4 + 2HJ + 6H_2O + 6N$ gebildete N aufgefangen und gemessen. Indem man mit Hilfe dieser Methoden die Phosphorsäuremenge in dem aus der Lsg. der Magnesiumsalze gefällten, konstant zusammengesetzten Ammoniummagnesiumphosphat bestimmt, erzielt man weiter eine indirekte Bestimmung von MgO. *Bm.*

F. R. Dudderidge und J. S. Hill. Titrimetrische Bestimmung von Natriumphosphat und Natriumarseniat [1]). — H_3PO_4, mit Alkali und Methylorange als Indicator titriert, gibt Farbenumschlag in Gelb, wenn auf 1 H_3PO_4 1 Mol. NaOH verbraucht ist. Umgekehrt läßt sich Dinatriumphosphat, sowie Natriumarseniat, mit H_2SO_4 bei Ggw. von Methylorange titrieren, indem der Farbenumschlag in Rot eintritt, wenn auf 1 Mol. Na_2HPO_4 1 Äq. = $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 verbraucht ist. *Bm.*

C. D. Harris. Über die Bestimmung von citratunlöslicher Phosphorsäure [2]). — Vf. beschreibt die im North Carolina Department of Agriculture angewandte Methode, darin bestehend, daß die Substanz (2 g) 1. mit Wasser, 2. mit Ammoniumcitrat unter bestimmten Bedingungen ausgelaugt wird. Zur Abtrennung des Rückstandes bedient sich Vf. eines besonderen Filters, das eine Kombination aus Kolben- und Saugfilter ist. Der gewaschene Rückstand wird schließlich mit 40 ccm HNO_3 und 20 ccm HCl auf 1 Vol. von 15 bis 20 ccm eingekocht und auf 200 ccm verd.; 40 ccm dieser Lsg. werden nach Neutralisation mit NH_3 und Zusatz von NH_4NO_3 und Molybdänmischung in bekannter Weise titriert. *Bm.*

A. L. Emery. Schnelle volumetrische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in Düngemitteln [3]). — Es handelt sich um eine Modifikation der von der Association of Official Agricultural Chemists veröffentlichten Titriermethode. Ist nach Aufschluß der Substanz mit HCl. Zerstörung organischer Bestandteile mittels $NaClO_3$, Zusatz von NH_3 und Neutralisation mit HNO_3 die Phosphorsäure bei etwa 65° mit Molybdänmischung gefällt, so wird stark geschüttelt: der Niederschlag setzt sich dadurch gut ab, wird sofort filtriert und nach dem Auswaschen alkalimetrisch weiter bestimmt. Die Methode erfordert zur Ausführung nur 20 bis 30 Minuten und gibt sowohl unter sich als auch mit der gravimetrischen Bestimmung gut übereinstimmende Resultate. *Bm.*

H. Pellet. Methoden der Düngeranalysen [4]). — Die früher begonnene Besprechung der in den verschiedenen Kulturstaaten vereinbarten Methoden wird beendet und eine Anzahl Punkte namhaft gemacht, deren Entscheidung Sache des nächsten internationalen Kongresses sein dürfte. *Bm.*

---

[1]) Pharm. J. [4] **15**, 138; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 821. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 25—27. — [3]) Daselbst, S. 895—897. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **6**, 418—422, 452—456; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 377—378.

John Hughes in London. Verfahren zur Herstellung von basischem Superphosphat für Düngezwecke. [D. R.-P. Nr. 130 074][1]. — Das gewöhnliche saure *Superphosphat* wird mit soviel gelöschtem Kalkpulver vermischt, bis das Gemisch alkalische Rk. zeigt. Hierdurch werden die freie Phosphorsäure und *Monocalciumphosphat* in *Dicalciumphosphat* übergeführt, das in einer Lsg. von 1 Tl. Citronensäure in 1000 Tln. W. ll. ist. *Gthr.*

W. F. Sutherst. Die Reversion des Calciumsuperphosphats im Boden[2]. — Das wasserlösliche Calciumsuperphosphat verliert im Boden bald seine Löslichkeit, indem es sich mit den dort vorhandenen Carbonaten von Ca und Mg sowie den Oxyden von Fe und Al verbindet; die düngende Wirkung wird hierdurch nicht aufgehoben, da der Wurzelsaft die gebildeten Verbb. zum Teil zu lösen vermag; die Umwandlung des primären $CaH_4(PO_4)_2$ in unl. Körper ist sogar notwendig, weil es sonst zu leicht aus dem Boden wieder ausgewaschen werden würde, ferner weil freie Säure die Pflanzen schädigt. Diese Reversion des $CaH_4(PO_4)_2$ wird, wie Vf. durch quantitative Versuche feststellt, am energischsten durch $MgCO_3$, langsamer durch Eisenoxyd und am trägsten durch $CaCO_3$ bewirkt. Die Eisencalciumphosphate werden durch den Pflanzensaft nicht gelöst, und da Eisenverbb. im Boden vorherrschen, so wird nur etwa die Hälfte des angewandten primären Calciumphosphates nutzbar gemacht; dieser Nachteil fällt fort bei Verwendung von basischen Calciumphosphaten. *Bm.*

J. Ostersetzer. Notiz über freie Säure in Superphosphaten[3]. — Beim Titrieren von Superphosphaten mit NaOH tritt bei einem gewissen Punkt Opalescenz, darauf ein Niederschlag von $CaHPO_4$ auf, und zwar bevor die Neutralität gegen Lackmus oder p-Nitrophenol erreicht ist. Bei anderen Indicatoren beobachtet man Übergangsfarben zwischen dem Opalescenz- und dem Neutralitätspunkt. Diese Erscheinungen werden nach Ansicht des Vfs. durch die Ggw. von Verbb. aus dem Calciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2$ und der freien Phosphorsäure in den Superphosphaten hervorgerufen. *Bm.*

J. Legrand. Notiz über die Bestimmung der Superphosphate[4]. — Die bei der Analyse von Superphosphaten häufig beobachtete Trübung des Waschwassers besteht nicht aus Gips oder Dicalciumphosphat, sondern ist ein Gemisch von wenig Aluminiumphosphat mit viel Eisenphosphat. Der Niederschlag verschwindet durch HNO_3 und ist in Ammoniumcitratlsg. l., allerdings schwerer als Dicalciumphosphat. *Bm.*

F. Pilz. Neue Laboratoriumsapparate[5]. — Beim Einwiegen von Superphosphat für die Analyse benutzt Vf. an Stelle der Wagschale einer freihängenden Wage einen Wagschalentrichter aus Glas, in dessen kurzem Hals ein Stöpsel eingeschliffen ist. Der Trichter mit der abgewogenen Substanz wird auf den Kolben gesetzt und der Stöpsel entfernt, wodurch die Substanz ohne Verlust und bequem in den Kolben

---

[1] Patentbl. 23, 790. — [2] Chem. News 86, 170—171. — [3] Daselbst 85, 195—196. — [4] Bull. ass. Belg. chim. 16, 143—144; Ref. Chem. Centr. 73, II, 156. — [5] Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 5, 921—923; Ref. Chem. Centr. 73, II, 558.

hineingebracht wird. Die Vorrichtung wird von Paul Haack, Wien, geliefert. *B.*

H. Neubauer. Beitrag zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen nach der Molybdänmethode [1]. — Bei der Fällung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure durch Molybdänlsg. können je nach den Arbeitsbedingungen wechselnde Mengen von SiO_2 als silicomolybdänsaures Ammonium in den Niederschlag eingehen. Vf. vergleicht die Resultate, die man mit der früher verwendeten („alten") Molybdänlsg. (150 g Ammoniummolybdat und 1 Liter HNO_3 D. 1,2 in 2 Liter Fl.) und der Wagnerschen Molybdänlsg. (in 2 Liter Fl. die gleichen Reagenzienmengen + 400 g NH_4NO_3) erhält und kommt zu dem Schluß, daß man mit der Wagnerschen Lsg. SiO_2-arme Niederschläge, also richtige Resultate erhält, wenn man bald nach der Fällung filtriert; die Verwendung der alten Molybdänlsg. ist aber vorteilhafter, denn sie gestattet, den Niederschlag bis zum anderen Tage in der Fl. zu belassen, ohne daß eine Mitfällung von SiO_2 eintritt. *Bm.*

O. Kellner und O. Böttcher. Zur Untersuchung der Thomasphosphatmehle [2]). — Zur Erkennung solcher Thomasmehle, bei denen ein hoher Gehalt an leicht löslicher Kieselsäure die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure kompliziert, empfehlen Vff. folgendes Verfahren: 50 ccm des citronensauren Auszuges werden mit 50 ccm ammoniakalischer Citratlsg. (1100 g Citronensäure, 4000 g 24⁰/₀ iges NH_3, verd. auf 10 Liter) etwa 1 Minute gekocht und noch 5 bis 10 Minuten stehen gelassen. Entsteht ein in HCl nicht vollständig auflösbarer Niederschlag, so ist vor Ausfällung der Phosphorsäure die Kieselsäure abzuscheiden. Möglicherweise wird sich diese Abscheidung umgehen lassen durch Verdünnung der betreffenden Citronensäureauszüge mit der 3- bis 4 fachen Menge W. *Bm.*

C. Aschmann. Über die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Thomasschlacken [3]). — Vf. hat seine frühere Vorschrift [4]) dahin modifiziert, daß nun sofort nach dem Aufschluß der Substanz mit „Nitroschwefelsäure" (420 g HNO_3 D. 1,2 + 50 g konz. H_2SO_4, mit W. auf 10 Liter verd.) die Lsg. weiter verarbeitet wird: man filtriert, versetzt 50 ccm des Filtrats mit 10 ccm Citronensäurelsg. (500 g kristallisierte Säure zu 1 Liter gelöst), macht vorsichtig ammoniakalisch und fällt mit 20 ccm Magnesiamischung (100 g $MgCl_2$ kristallisiert, 140 g NH_4Cl, 700 g wäss. NH_3 D. 0,9670, 1300 ccm W.). *Bm.*

C. Aschmann. Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Thomasschlacken [5]). — Vf. beschreibt einige geringfügige Änderungen, die er an dem früher [6]) angegebenen Verfahren getroffen hat. *Bm.*

Em. Lecocq. Über Martinschlacken [7]). — Der Phosphorsäuregehalt wechselt von 1 bis 12 Proz.; in den zehn vom Vf. mitgeteilten Analysen verschiedener Schlacken beträgt der Gehalt an P_2O_5 6,6 bis 15,1 Proz. Lohnend ist nur die Herstellung von Schlacken mit mindestens 6 Proz. P_2O_5, doch finden solche mit weniger als 10 Proz.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 1133—1135. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 1151. — [3]) Daselbst, S. 823. — [4]) Daselbst **23**, 435; JB. f. 1899, S. 494. — [5]) Chem. Centr. **73**, II, 155—156. — [6]) Chemikerzeit. **23**, 435; JB. f. 1899, S. 494. — [7]) Bull. ass. Belg. chim. **16**, 104—106; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 162.

erfahrungsgemäß nur Absatz zum Zweck der Vermischung mit hochprozentiger Ware. *Bm.*

Robert Martin Caven. Die Molekularkonfiguration des Phosphoroxychlorids und seiner Derivate[1]). — Vf. zeigt, daß die 3 Chloratome des $POCl_3$ gleichwertig sind in bezug auf das ganze Mol. Ihre Schwerpunkte liegen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks; denkt man sich durch den Mittelpunkt des Dreiecks senkrecht zu seiner Ebene eine Gerade gezogen, so liegen das Phosphor- und das Sauerstoffatom auf derselben. Ob das P-Atom auch in der Ebene des Dreiecks liegt, bleibt unentschieden. Jedenfalls besitzt das Mol. eine unsymmetrische Konfiguration; Derivate vom Typus $O{=}P\begin{smallmatrix}\nearrow R_1 \\ \leftarrow R_2 \\ \searrow R_3\end{smallmatrix}$ sollten daher in einer rechts- und einer linksdrehenden Modifikation vorkommen können, wenn auch die Ggw. des O-Atoms die Existenz basischer Derivate unwahrscheinlich macht. Phosphoniumverbb. vom Typus $PR_1R_2R_3R_4X$ hat Michaelis[2]) nicht in optisch-aktive Formen spalten können; Vf. versuchte die Säuren $OPR_1R_2(OH)$ (untersucht werden Anilido-p-toluidin- und Methoxy-p-toluidinophosphorsäure) durch fraktionierte Kristallisation der Bornylamin- und Menthylaminsalze zu spalten, aber ebenfalls mit negativem Erfolg. Die Nichtaktivität erklärt sich wahrscheinlich durch Racemisation, die durch Wanderung des H-Atoms nach dem Schema $>P<\begin{smallmatrix}O \\ \nwarrow \\ OH\end{smallmatrix}$ bewirkt wird. Anilidophosphorsäurechlorid, $OP(NH.C_6H_5)Cl_2$ entsteht leichter als nach Michaelis und Schulze[3]) durch Vereinigen von 2 Moll. Anilin mit 1 Mol. $POCl_3$ in verd. benzolischer Lsg. Feine Nadeln aus Bzl.-Ligroin, höchster beobachteter Smp. 93 bis 94°. p-Toluidinophosphorsäurechlorid, $OP(NH.C_6H_4.CH_3)Cl_2$, aus Bzl.-Ligroin besitzt Smp. 110 bis 111°. Anilinophosphamsäure, $OP(NH.C_6H_5)(NH_2)OH$, aus der Lsg. von Anilidophosphorsäurechlorid in wäss. Ammoniak durch Zusatz von HCl, rhomboidische Platten, wl. in kaltem W., Smp. 157 bis 158°. p-Toluidinophosphamsäure, $C_7H_{11}O_2N_2P$, entsteht analog, Blättchen oder Prismen, Smp. 159°. Anilino-p-toluidinophosphorsäurechlorid, $C_{13}H_{14}ON_2ClP$, feine Nadeln, Smp. 133 bis 134°; gibt mit Soda Anilino-p-toluidinophosphorsäure, $C_{13}H_{15}O_2N_2P = OP(NH.C_6H_5)(NH.C_6H_4.CH_3).OH$, glänzende Blättchen, die bei 134° erweichen, dann wieder fest werden und endlich bei 195 bis 196° schmelzen. Äthoxyanilidophosphorsäurechlorid, $C_8H_{11}O_2NClP$, aus Äthoxyphosphorsäurechlorid und Anilin, abgestumpfte Pyramiden, Smp. 61 bis 62°. Gibt mit Barytwasser das Ba-Salz, $Ba(C_8H_{11}O_2NP)_2$, mit NH_3 in Ä.-Lsg. das Amid, $C_8H_{13}O_2N_2P_2$, Prismen aus W., Smp. 127°, mit p-Toluidin das Toluidid, $C_{15}H_{19}O_2N_2P$, Smp. 116 bis 117°. In analoger Weise wurden dargestellt Äthoxy-p-toluidinophosphorsäurechlorid, $C_9H_{13}O_2NClP$, Smp. 74 bis 75°, das Ba-Salz und das Amid der zugehörigen Säure, $(C_9H_{13}O_2NP)_2Ba$ bzw. $C_9H_{15}O_2N_2P$, Smp. 125°. Methoxyphosphorsäurechlorid, $CH_3O_2Cl_2P$, farblose, an der Luft rauchende Fl., $Sdp._{15}$ 62 bis

[1]) Chem. Soc. J. 81, 1362—1376. — [2]) Ann. Chem. 315, 58; JB. f. 1901, S. 1716. — [3]) Ber. 26, 2939; JB. f. 1893, S. 1109.

64°, unter atmosphärischem Druck nicht destillierbar. Gibt mit Anilin in Bzl. Methoxyanilidophosphorsäurechlorid, $C_7H_9O_2NClP$, dicke Nadeln, Smp. 82 bis 83°, durch Barytwasser überführbar in methoxyanilidophosphorsaures Ba, $(C_7H_9O_3NP)_2Ba.7H_2O$, durchsichtige Nadeln. Methoxy-p-toluidinophosphorsäurechlorid, $C_8H_{11}O_2NClP$, aus Methoxyphosphorsäurechlorid und p-Toluidin in Bzl., Prismen, Smp. 115 bis 116°; löst sich in Alkalien zu Salzen der Methoxy-p-toluidinophosphorsäure: Ba-Salz, $(C_8H_{11}O_3NP)_2Ba.7H_2O$, Nadeln aus W.; K-Salz, feine Nadeln, ll. in W. Methoxy-p-toluidinophosphorsaures Menthylamin. $C_{18}H_{33}O_3N_2P$, zu Büscheln vereinigte feine Nadeln. *Bm.*

E. G. Clayton. Über Phosphorsesquisulfid und sein Verhalten bei der Mitscherlichschen Probe[1]). — Vf. teilt seine Analysen verschiedener Handelspräparate von Phosphorsesquisulfid, P_4S_3, mit. Mörner hatte angegeben, daß P_4S_3 bei der Mitscherlichschen Probe „mehr oder weniger positive Resultate" liefert. Dagegen erhielt Vf. mit annähernd reinen, frischen Proben von P_4S_3 ein negatives Resultat; unreine, lange aufbewahrte und zum Teil oxydierte Proben gaben aber die Mitscherlichsche Rk., eine Erscheinung, die Vf. weiter untersuchen will. Bei dem reinen Material konnte das Fehlen von Phosphor und von Phosphoroxyd außer durch den negativen Ausfall der Mitscherlichschen Probe durch folgende Versuche erhärtet werden. P_4S_3 kann an der Luft gerieben werden bei einer den Entzündungspunkt des P beträchlich übersteigenden Temperatur, ohne zu leuchten oder Phosphordampf zu geben; es entzündet sich weder, noch beginnt es im Dunkeln zu leuchten unterhalb 92 bis 96°; mit der Lsg. von P_4S_3 in CS_2 imprägniertes, getrocknetes Filtrierpapier leuchtet weder im Dunkeln, noch raucht es oder entzündet sich von selbst. *Bm.*

Arsen. Antimon.

The Intractable Ore Treatment Company Limited in London. Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 132138[2]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 124886][3]). — Das Verfahren des Hauptpatents[3]) zur Verhüttung von As-, Sb- und Te-haltigen S-Erzen durch Erhitzen mit Kohle ohne sonstige Zuschläge wird dahin abgeändert, daß *As* und *Sb* als *Trisulfide* getrennt verflüchtigt werden. *Arsentrisulfid* ist schon unter 600°, *Antimontrisulfid* erst zwischen 900 bis 1000° flüchtig, so daß die fraktionierte Austreibung möglich ist. *Gthr.*

Karl Cerny. Über das Vorkommen von Arsen im tierischen Organismus[4]). — Vf. hat die Versuche von Gautier[5]) wiederholt. In menschlichen Schilddrüsen und Lebern findet er in der Mehrzahl der Fälle Arsenspuren; in tierischen Schilddrüsen, menschlichen und tierischen Thymusdrüsen fehlte das As meist ganz. Hundehaut, samt der Behaarung geprüft, ergab minimale Arsenspuren. In allen Fällen betrug die Quantität des As höchstens $^1/_{100}$ mg. Da vielfach überhaupt kein

---

[1]) Chem. News **85**, 309. — [2]) Patentbl. **23**, 1107. — [3]) Daselbst **22**, 1554; JB. f. 1901, S. 279. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. **34**, 408—416. — [5]) Compt. rend. **129**, 929; JB. f. 1899, S. 496; Compt. rend. **130**, 284; **131**, 361; JB. f. 1900, S. 255.

As gefunden wurde, bei den positiven Fällen aber die Quantität desselben sich als nicht abhängig von der Menge des verarbeiteten Organs erwies, so folgert Vf. im Gegensatz zu Gautier, daß es sich beim As um keinen konstanten, sondern einen zufälligen Bestandteil des Organismus handelt. Das gelegentliche Auftreten des As in den Organen sei bei der Verbreitung des Elementes in der Natur und seiner ausgedehnten Verwendung in Industrie und Therapie nicht erstaunlich. *Bm.*

Armand Gautier. Das Arsen existiert normalerweise in den Tieren und lagert sich hauptsächlich in ihren ectodermischen Organen ab[1]). — Vf. hält gegenüber den Arbeiten von Hödlmoser[2]), Cerny[3]) und Ziemke seine früheren Beobachtungen[4]) über das Vorkommen des As im tierischen Körper aufrecht und findet dieselben bestätigt durch die Versuche von Lepierre, Pagel, Imbert und Badel und vor allem durch die von Bertrand[5]). Unter Hinweis auf die von ihm gewählten Arbeitsbedingungen betont Vf. die Notwendigkeit, den Marshschen App. während der Bestimmung frei von O zu halten. *Bm.*

Gabriel Bertrand. Über das Vorkommen des Arsens im Organismus[6]). — Vf. hat in Übereinstimmung mit Gautier[7]) As in einer Reihe tierischer Gebilde, wie Schilddrüsen, Haaren, Borsten, Hörnern usw., nachgewiesen. Er hat die Marshsche Methode derart verschärft, daß noch $^1/_{1000}$ und selbst $^1/_{2000}$ mg As nachgewiesen werden konnte. Ferner hat er konstatiert, daß auch die reinste HNO_3 des Handels merklich arsenhaltig ist; es gelang, Säure von nicht mehr als $^1/_{8000000}$ Proz. As-Gehalt herzustellen. *Bm.*

Gabriel Bertrand. Nachweis und Vorkommen von Arsen im Organismus[8]). — Vf. ergänzt seine frühere Mitteilung[9]) und kommt zu dem Schluß, daß die widersprechenden Angaben über das Vorkommen des As im tierischen Organismus zum Teil auf fehlerhafter Untersuchungsmethode beruhen. Er beschreibt genau die von ihm angewandten Arbeitsbedingungen; die Hauptpunkte sind, daß das Vol. der zu prüfenden Lsg. 30 bis 60 ccm nicht übersteigt, daß der Marshsche App. mit Hilfe reiner CO_2 völlig von O befreit und die organischen Bestandteile der Analysensubstanz vor Einbringung in den App. völlig zerstört sind. Letzteres wird durch ein Gemenge von 10 Tln. HNO_3 und 1 Tl. konz. H_2SO_4 bewirkt. Es wurde so in einer Reihe tierischer Stoffe, wie Haaren, Federn, Horn, Schilddrüsen usw., As aufgefunden, am reichlichsten in den keratinhaltigen Gebilden. Selbst Schilddrüsen von Seehunden aus Spitzbergen, wo die Luft sicher frei von Verunreinigung industrieller Natur ist, enthielten As. *Bm.*

Gabriel Bertrand. Über das Vorkommen von Arsen im Tierreich[10]). — Vf. hat nunmehr die verschiedensten Körperteile einer großen

[1]) Compt. rend. 134, 1394—1399; Zeitschr. physiol. Chem. 36, 391—397; Bull. soc. chim. [3] 27, 843—847. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 33, 329; JB. f. 1901, S. 279. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 34, 408; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Compt. rend. 129, 929; 130, 284; 131, 361; JB. f. 1899, S. 496; f. 1900, S. 255. — [5]) Vgl. nachstehende Referate. — [6]) Compt. rend. 134, 1434—1437; Bull. soc. chim. [3] 27, 847—851. — [7]) Vgl. das vorangehende Referat. — [8]) Ann. Inst. Pasteur 16, 553—561; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1218—1219. — [9]) Vgl. das vorige Referat. — [10]) Compt. rend. 135, 809—812; Bull. soc. chim. [3] 27, 1233—1236.

Reihe höherer und niederer Tiere, die größtenteils auf offener See gefangen waren, untersucht und in allen Fällen, von den Wirbeltieren bis herab zu den Schwämmen, As gefunden. Nach seiner Ansicht ist es nicht in bestimmten Organen lokalisiert, sondern, wenn auch nicht in gleichen Mengen, durch alle Gewebe verbreitet und mithin ebenso wie C, N, S, P ein fundamentaler Bestandteil des Protoplasmas. Auch beim Menschen dürfte daher das As nicht ausschließlich in der Schilddrüse, im Gehirn, in der Haut und ihren Annexen, in denen Gautier es nachwies, normalerweise vorkommen, sondern z. B. auch im Verdauungskanal, in der Leber usw.; es ist daher dringend geboten, bei forensischen Untersuchungen auch *quantitative* Versuche anzustellen. *Bm.*

Armand Gautier. Bemerkungen zu der Abhandlung von G. Bertrand: Über das Vorkommen von Arsen im Tierreich[1]). — Vf. glaubt nicht, daß das As im Tierkörper gleichmäßig verteilt ist; nach seinen Beobachtungen fehlt es vielmehr in vielen Geweben, wie Muskeln, Leber, den meisten Drüsen der Landsäugetiere vollständig oder kommt doch nur in unendlich kleiner Menge darin vor. Außer im Tierreich fand Vf. As in allen chlorophyllhaltigen Algen; er hält es für sicher, daß auch das Meerwasser As-haltig ist. *Bm.*

Armand Gautier. Lokalisation des normalen Arsens in einigen Organen der Tiere und Pflanzen[2]). — Vogeleier, Fischeier und -milch, sowie Fischfleisch enthielten kein As bzw. weniger als ein $^1/_{20000000}$ ihres Gewichtes. Bei den Vögeln fehlte As in den gewöhnlichen Flügel- und Schwanzfedern sowie den Federkielen, fand sich aber im Flaum und in den schillernden Fahnen der Schwanzfedern (Augen) des männlichen Pfaues, so daß man mit vollem Recht von einer Lokalisation des Metalloids sprechen kann; die Art derselben bei den Vögeln erinnert an die bei den Säugetieren gemachten Beobachtungen, wo das As sich in Haaren und Hörnern konzentrierte. — As findet sich ferner als Begleiter des Jods, in chlorophyllhaltigen lebenden *Algen*, speziell des Meeres, in fossilen (Bogheadkohle) und chlorophyllfreien Algen (Schleim warmer Schwefelquellen), sowie im Meerwasser, namentlich im Plankton desselben. — Der As-Gehalt des Meeres und des Schwemmlandes stammt wahrscheinlich aus dem Urgestein; geprüfte Granite waren arsenhaltig. — Das Arsen ist also durch die ganze unorganische und organische Welt verbreitet. Bei den Tieren lagert es sich speziell in den Organen ectodermischen Ursprungs ab, die den Sinneseindrücken und der Fortpflanzung dienen, und scheint in den betreffenden Zellen eine dem Phosphor analoge Rolle zu spielen. *Bm.*

F. Garrigon. Die Verteilung des Arsens in der Natur[3]). — Vf. hat sich seit mehr als 30 Jahren mit der Prüfung von Naturprodd. auf As beschäftigt. Er benutzte die Bunsensche Flammen-, Perlen- und Schmelzprobe und konnte so noch $^1/_{100000}$ mg As nachweisen. Die Vorbereitung der Substanz zur Flammenprobe (Aufschluß mit Königswasser, Fällung mit H_2S nach vorangegangener Reduktion mit SO_2, Ausziehen der Sulfide mit NH_3 und Eindampfen des Extrakts zur Trockne) wird genau beschrieben. Durch Vergleich des auf dem Tiegeldeckel erhaltenen

---

[1]) Compt. rend. 135, 812. — [2]) Daselbst, S. 833—838. — [3]) Daselbst, S. 1113—1115, 1388.

As-Beschlages mit Beschlägen, herrührend von bekannten Mengen As_2S_3, kann man den Arsengehalt der Untersuchungssubstanz quantitativ schätzen. Vf. konstatierte das Vorkommen von As in allen Gesteinen, den meisten Mineralien und Erzen, allen Mineral- und Trinkwässern, in den Pflanzenaschen, im Wein und im menschlichen Körper (im Gemisch von Leber, Lungen, Nieren und Gehirn); er schließt, daß das As eines der in der Natur verbreitetsten Metalloide ist und vom Menschen häufig mit den Nahrungsmitteln und Getränken aufgenommen wird. *Bm.*

Armand Gautier. Bemerkung zu der Arbeit von Garrigon: Die Verteilung des Arsens in der Natur[1]). — Vf. betont, daß die Mehrzahl der von Garrigon genannten Organe kein As oder aber weniger als $^1/_{20000000}$ ihres Gewichts an Arsen enthalten, daß vielmehr das Metalloid in der Haut und den zugehörigen Drüsen lokalisiert sei. Es sei notwendig, sich der Reinheit der Reagenzien zu vergewissern, indem man doppelt und dreimal so viel als man für den Versuch braucht, der Prüfung unterwirft, ferner ist arsenhaltiges Apparateglas zu vermeiden. *Bm.*

S. H. Collins. Die Aufnahme von Arsen durch Gerste[2]). — Es sollte festgestellt werden, in welcher Form und auf welchem Wege As in Pflanzen eingeht und auf welche Weise Phosphate diese Erscheinung beeinträchtigen. Es zeigte sich aber, daß der benutzte Boden eisenhaltig war und daß Gerste Arsen in erheblichen Mengen enthalten kann. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. *Bm.*

H. Erdmann und M. v. Unruh. Über gelbes Arsen[3]). — Nach einer Übersicht über die ältere Literatur dieses Gegenstandes, die bis zu dem Grade widerspruchsvoll ist, daß sogar die Existenz von gelbem Arsen bestritten wird, beschreiben Vff. ihre Versuchsanordnung und Apparatur, mit Hilfe derer sie diese Modifikation des As in größeren Mengen erhalten haben. Da gelbes Arsen nur durch *plötzliche* starke Abkühlung von As-Dampf entsteht und in festem Zustande höchst unbeständig ist, so gewinnen Vff. es in Form seiner CS_2-Lsg., indem sie in einer CO_2-atm. As-Dampf unter Vermeidung vorheriger Abkühlung in kalt gehaltenen CS_2 bei Ausschluß von Licht einleiten. Durch Konzentrieren der Lsg. und Abkühlen auf — 70° wird das gelbe As als gelbes Pulver erhalten. Es ist regulär kristallinisch und wandelt sich leicht in schwarzes, feinpulveriges As um, besonders bei Belichtung; diese Umwandlung unter dem Einfluß des Lichtes geht auch bei — 180° vor sich und zwar ebenso schnell wie bei Zimmertemperatur. Dagegen kann man bei vollständigem Lichtabschluß gelbes As unverändert aufheben, wenn die Temperatur unter — 65 bis — 70° gehalten wird. In Essigäther ist gelbes As wl., etwas mehr in Bzl. und reichlich in CS_2. 100 ccm CS_2 lösen bei

+ 46°	11 g As
+ 18 bis 20°	7,5 bis 8,0 „ „
+ 12°	5,5 „ 6 „ „
± 0°	3,8 „ 4 „ „
— 15°	2,0 „ 2,5 „ „
— 60°	0,8 „ 1 „ „
— 80 bis 85°	0 „ „

[1]) Compt. rend. **135**, 1115. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 221—222; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1022. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 437—452.

Die CS-Lsg., derart hergestellt, daß kein Auskristallisieren von gelbem As stattfinden kann, scheidet allmählich, besonders am Licht, aber auch, wenn auch langsamer, im Dunkeln einen rotbraunen Niederschlag ab, der eine dritte Modifikation des As darstellt und wahrscheinlich mit dem von Geuther[1]) beschriebenen braunen As identisch ist. Das Mol.-Gew. des gelben As in CS_2-Lsg., bestimmt nach der Landsbergerschen, durch Anwendung eines Weinholdschen Vakuumgefäßes von den Vff. modifizierten Methode, ergab sich zu 300, entsprechend einem Mol. As_4. *Bm.*

W. Clarence Ebaugh. Das Atomgewicht des Arsens[2]). — Hibbs hatte Atomgewichtsbestimmungen des As vorgenommen durch Umwandlung von Natriumpyroarseniat mittels gasförmiger HCl in NaCl. Vf. hat die Methode ausgebaut, indem er Ag_3AsO_4 in AgCl und letzteres in Ag umwandelte; ferner wurde $Pb_3(AsO_4)_2$ in $PbCl_2$ und in $PbBr_2$ übergeführt. *Darstellung des Materials.* Ag_3AsO_4: sublimiertes As_2O_3 wurde nach Kopp in Arsensäure übergeführt, diese zweimal mit überschüssiger HNO_3 eingedampft, in W. gelöst und mit frisch bereitetem wäss. NH_3 in $(NH_4)_3AsO_4$ verwandelt, das mit $AgNO_3$ aus nach Stas gereinigtem Ag umgesetzt wurde. Der Niederschlag wurde bei 150 bis 170° getrocknet. — $Pb_3(AsO_4)_2$: mehrfach umkristallisiertes Na_2HAsO_4 wurde mit dreimal umkristallisiertem Bleiacetat in Rk. gebracht und der gewaschene Niederschlag bei 150 bis 170° getrocknet. — HCl wurde durch Eintropfen von konz. H_2SO_4 in konz. HCl, HBr aus rotem P, Br und W., sowie aus sublimiertem Anthracen, Br und W. dargestellt. Die Umwandlung geschah durch Erhitzen der in Porzellanschiffchen abgewogenen Substanzen in Verbrennungsröhren auf die nötige Temperatur unter Durchleiten der entsprechenden Gase. — 1. Umwandlung von Ag_3AsO_4 in AgCl: Mittel aus 8 Bestimmungen As = 75,004, wahrscheinlicher Fehler ± 0,012. 2. Reduktion von AgCl zu Ag: Mittel aus 7 Bestimmungen As = 74,975, wahrscheinlicher Fehler ± 0,015. 3. Die Umwandlung von Ag_3AsO_4 in AgBr gab keine genügend übereinstimmenden Resultate. 4. Umwandlung von $Pb_3(AsO_4)_2$ in $PbCl_2$: Mittel aus 8 Bestimmungen As = 75,022, wahrscheinlicher Fehler ± 0,009. Die Reduktion von $PbCl_2$ zu Pb gelang nicht wegen der Flüchtigkeit des $PbCl_2$. 5. Umwandlung von $Pb_3(AsO_4)_2$ in $PbBr_2$: Mittel aus 3 Bestimmungen As = 75,004, wahrscheinlicher Fehler ± 0,021. Es mußte hierbei mit Luft gemischter, mit Hilfe von Anthracen entwickelter HBr verwendet werden. Als Mittel aus 26 Bestimmungen wurde für das Atomgewicht des Arsens 75,008 bei einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,006 gefunden, und zwar lagen die Werte bei 14 Bestimmungen unter, bei den 12 übrigen über diesem Mittel. *Bm.*

G. Meillère. Zerstörung der organischen Substanz bei der Untersuchung auf Phosphor, Arsen und giftige Metalle[3]). — Vf. erreicht die vollständige Zerstörung der organischen Substanz in 250 g eines beliebigen Organs binnen zwei Stunden mittels Salpetersäure [400 ccm HNO_3 + 100 ccm H_2SO_4], die zu einem siedend heißen Gemenge aus

---

[1]) Jenaische Zeitschr. f. Medizin u. Naturw. 10. Suppl. (1875), 123. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 489—497. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 15, 97—99.

dem Untersuchungsobjekt, 5 g H_2SO_4 nebst 100 ccm der gleichen Mischsäure tropft. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe sich ohne Schwärzung eindampfen läßt. Die Methode diente zur Bestimmung des P in Milch, Getreide, pflanzlichen und tierischen Geweben, sowie in Lecithin. Sollen Cl und S neben P bestimmt werden, so bewirkt Vf. die Zerstörung mit rauchender HNO_3, der 1 Proz. $AgNO_3$ zugesetzt wurde. Im Filtrat vom AgCl werden dann nach Fällung des überschüssigen $AgNO_3$ durch HCl, PO_4H_3 und H_2SO_4 bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind höher als bei Aschenanalysen, weil beim Trocknen und Glühen P und S verloren gehen in Form organischer Verbb. oder auch infolge Rkk. zwischen den anorganischen Rückständen. *Bm.*

C. Mai. Kritische Gänge auf forensisch-chemischem Gebiete[1]. — Vf. gibt eine kritische Besprechung der wichtigeren Erscheinungen forensisch-chemischer Literatur im letzten Jahre und knüpft daran einige eigene Beobachtungen. Beim Arsennachweis ist es meist unnötig, die Zerstörung der organischen Substanz bis zum Verschwinden des Fettes zu treiben; es genügt, dasselbe als solches abzuziehen. Beim Nachweis organischer Gifte in Leichenteilen entfernt Vf. das störende Fett, indem er die vorher mit Weinsäure behandelte Masse mit P.Ä. extrahiert. Aus dem Fehlen einer Morphinrk. im Harn darf nicht geschlossen werden, daß Morphin außer Betracht kommt, denn Vf. fand den Harn eines notorischen Morphinisten völlig morphiumfrei. Auch im Harn einer mit viel Opium behandelten Person war kein Morphin, wohl aber Mekonsäure nachweisbar. *Bm.*

Armand Gautier. Vervollkommnungen im Gebrauch des Marshschen Apparates[2]. — Beim Nachweis sehr geringer Arsenmengen ($^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ mg) ist folgendes zu beachten: a) In die App. sind nur Fll. einzubringen, die farblos und frei von nitrosen Verbb., Sulfiden und Sulfoverbb. sind. Es ist daher notwendig, nach Zerstörung der organischen Substanz das As zunächst als As_2S_3 abzuscheiden; letzteres wird in Ammoniumcarbonat gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft und der Rückstand in der Hitze mit H_2SO_4 unter Zusatz von HNO_3 oxydiert, bis sich die Fl. beim Erhitzen zum Sieden nicht mehr färbt. b) In den App. dürfen keine Cu-Salze gebracht werden, weil sie Anlaß zur Bildung von schwer zersetzlichen Kupferarseniden geben. Zur Anregung der H-Entw. bedient man sich des Platinchlorids; Cu-Spuren aus den zu untersuchenden Organen bleiben bei der beschriebenen Methode bei der Extraktion der Sulfide mit Ammoniumcarbonat zurück. c) Das in die Zersetzungsröhre eintretende Gas muß trocken und frei von O sein. Die Trocknung wird durch Watte bewirkt; vor Einbringung der Substanz wird die Luft durch H verdrängt. Es folgt eine genaue, mit Abbildung versehene Beschreibung des vom Vf. verwendeten App. *Bm.*

Charles Lathrop Parsons und Morris A. Stewart. Zurückhaltung von Arsen durch Eisen bei der Marsh-Berzeliusschen Methode[3]. — Für die Fehlbeträge an As bei der quantitativen Bestimmung nach Marsh-Berzelius macht ein Teil der Autoren die Ggw.

---

[1] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1106—1111. — [2] Bull. soc. chim. [3] 27, 1030—1034. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 24, 1005—1011.

von Fe im Gasentwickelungsapp. verantwortlich, aber auch andere Erklärungen sind gegeben und sogar Zusatz von Eisenchlorid empfohlen worden. Aus den Versuchen der Vff. geht hervor, daß die Ggw. von Fe im Gasgenerator sowohl als Legierung mit Zn, als auch in Form eines l. Salzes bei genauen Analysen möglichst vermieden werden muß (das reinste den Vff. zugängliche Zn enthielt 0,0011 Proz. Fe). Die nach Auflösung des Zn im Generator zurückbleibende Fl. ergab, wenn Fe zugegen war, beim Eindampfen mit HNO_3 einen roten Niederschlag von Eisenhydroxyd, der stets arsenhaltig war. Es konnte nicht festgestellt werden, ob bei gegebener Eisenmenge eine bestimmte Menge Arsen zurückgehalten wird. Vff. glauben aber, daß bei sehr kleinem Eisengehalt die zurückgehaltene Arsenmenge konstant ist. In diesem Falle können nach der auf Anwendung von Standardspiegeln beruhenden Methode sehr genaue Resultate erzielt werden, falls Standard- und Analysenspiegel mit Hilfe derselben Zinkprobe hergestellt werden. Enthält die zu untersuchende Lsg. Fe, so muß As als $AsCl_3$ abdestilliert werden. Für die qualitative Prüfung ist zu bemerken, daß auch bei Ggw. von Fe ein Spiegel erhalten wird, wenn 0,01 mg As zugegen ist. *Bm.*

William Ackroyd. Über den Marsh-Berzeliusschen Arsenniederschlag[1]. — Beim Nachweis sehr geringer Arsenmengen nach Marsh-Berzelius hat Vf. 1. braune, 2. blaue, 3. gemischte Arsenspiegel beobachtet, erstere aus organischen Materialien, letztere (2 und 3) aus anorganischen Substanzen. Die blauen Spiegel erscheinen näher am Entwickler und speziell bei rascher Entw. des AsH_3, sie dürften aus größeren Partikeln bestehen als die braunen, die bei sehr langsamer Entw. ausschließlich entstehen. Danach scheint die Forderung berechtigt, für quantitative Vergleiche nur gleichmäßig braune Spiegel zu benutzen. *Bm.*

Edgar B. Kenrick. Notiz zu Reinschs Arsenprobe[2]. — Um zu entscheiden, ob die nach Reinsch erhaltene Schwärzung eines Kupferstückchens durch As veranlaßt wird, bringt Vf. das geschwärzte Stück in eine in ein Kupferblech eingestoßene Vertiefung, deckt ein mit W. befeuchtetes Deckgläschen darauf und erhitzt vorsichtig. War Arsen zugegen, so erkennt man bei starker Vergrößerung deutlich Kristalle von As_2O_3 auf dem Deckgläschen. *Bm.*

Guido Giudice. Über das Verfahren von Selmi zum toxikologischen Nachweis von Arsen[3]. — Vf. hat das Verfahren von Selmi[4] nachgeprüft und gefunden, daß Hg und Sn nicht mit dem $AsCl_3$ übergehen, wohl aber ist bei Ggw. von Sb das Destillat mit geringen Mengen Antimonchlorid verunreinigt, wenn man nach Selmi die Temperatur auf 130° hält und zuletzt auf 150° steigert. Arbeitet man aber bei 115°, so gehen nicht die geringsten Spuren von Sb über, das Verfahren ist also mit dieser Modifikation entgegen den Angaben Oglialoros und Fortes[5] sehr wohl anwendbar. — Bei der quantitativen As-Bestimmung im Marshschen App. erhielt Vf. wenig befriedigende Resul-

---

[1] Chem. Soc. Ind. J. **21**, 900—901; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 539. — [2] Amer. Chem. Soc. J. **24**, 276. — [3] Gazz. chim. ital. **32**, I, 164—172. — [4] Atti della R. Accademia dei Lincei [3] **3**, 163. — [5] Estratto d. Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche-matematiche di Napoli 1896.

tate; diese sollen verursacht sein 1. durch den Einfluß vom Gasstrome mitgerissener organischer Substanz auf die Fällbarkeit des As als As_2S_3; 2. durch Verluste an As_2S_3 durch die nachträglich damit vorgenommenen Operationen; 3. durch die Verwendung des Marshschen App. in der von Gautier statt in der von Selmi angegebenen Form. *Bm.*

A. J. Murphy. Zwei Fehlerquellen bei der Arsenbestimmung [1]). — Bei der Arsenbestimmung durch Vergleich des gebildeten Arsenspiegels mit Standardspiegeln können Fehler entstehen dadurch, daß die H_2SO_4 sich durch Wasseranziehung verdünnt hat; es wird dann in der vereinbarten Zeit ein geringerer Spiegel erhalten. Ferner kann der Arsengehalt der verwendeten Chemikalien so gering sein, daß derselbe beim blinden Versuch nicht in die Erscheinung tritt, wohl aber beim länger dauernden Hauptversuch sich geltend macht. Vf. beschreibt seine Versuchsanordnung, bei der durch Verwendung dreier gleichzeitig in Tätigkeit gesetzter Marshscher App. die genannten Fehlerquellen ausgeschlossen sind. Besondere Aufmerksamkeit ist einem eventuellen S-Gehalt der Untersuchungssubstanz zu schenken, da in diesem Falle unter Umständen infolge Abscheidung von Arsensulfiden zu geringe Spiegel erhalten werden. *Bm.*

Edwin Dowzard. Apparat zum Nachweis und zur Bestimmung minimaler Spuren von Arsen [2]). — In dem durch eine Abbildung veranschaulichten App. wird die Untersuchungssubstanz, welche gelöst sein muß, mit Zn und HCl bei Ggw. von CuCl zusammengebracht. Die Gase passieren eine Schicht mit Bleiacetat- oder CuCl-Lsg. befeuchteter Glasperlen (oder Baumwolle) und treffen dann auf ein mit $5^0/_0$iger $HgCl_2$-Lsg. imprägniertes Filtrierpapier. Bei Anwesenheit von Spuren von AsH_3 entsteht auf dem Papier ein gelber bis dunkelorangefarbener Fleck. Die Methode zeigt noch $^1/_{4000000}$ g, unter Umständen noch $^1/_{20000000}$ g As an. Bei Ggw. von organischer Substanz muß zunächst unter Zugabe von reinem CaO getrocknet und geglüht werden. Enthält die Substanz Sulfite oder Hypophosphite, so wird mit Bromwasser oxydiert und das überschüssige Brom vertrieben. Bei quantitativen Arbeiten sind die Versuchsbedingungen stets genau gleich zu gestalten in bezug auf Menge der Reagentien, Temperatur und Zeitdauer. *Bm.*

Carl Th. Mörner. Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Arsenmengen [3]). — Die gewöhnlichen Methoden der quantitativen Arsenbestimmung sind bei der Untersuchung von Tapeten, Geweben usw. nicht anwendbar, da die winzigen in Frage kommenden Quantitäten innerhalb der eigenen Fehlergrenzen der Methode verschwinden würden. Die vorgeschlagenen Spezialmethoden, wie Vergleich von Spiegeln (Färbungen) sind mehr oder minder subjektiv. Vf. hat nun für Arsenmengen bis 0,5 mg eine Titriermethode ausgearbeitet, die bei sehr geringem Zeitaufwande recht genaue Resultate (Abweichung im Durchschnitt 0,02 mg As) liefert. Das Prinzip ist: Ausfällung des As aus der in genau beschriebener Weise vorbereiteten Lsg. durch Thioessigsäure als As_2S_3, Oxydation des letzteren mit einem bekannten Vol. von $^1/_{100}$ n-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 957—958; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 713—714; vgl. auch JB. f. 1901, S. 288. — [2]) Chem. News **86**, 3. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 397—413.

$KMnO_4$ in alkalischer Lsg. und Rückmessung des Überschusses mittels Oxalsäure nach Zusatz von Schwefelsäure. Die Oxydation verläuft nach der summarischen Gleichung

$$5\,As_2S_3 + 28\,KMnO_4 + 27\,SO_3 = 5\,As_2O_5 + 14\,K_2SO_4 + 28\,MnSO_4$$

1 ccm $^1/_{100}$ n-$KMnO_4$ zeigt daher 0,0536 mg As an. *Bm.*

J. Mai. Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure[1]. — Vf. erhitzte in einem eigens konstruierten App. As_2O_3 mit rauchender HCl im CO_2-Strom und ließ die $AsCl_3$-haltigen Gase gegen ein durch H_2S-Wasser feucht gehaltenes Tuch streichen; aus der Stärke des auf letzterem entstehenden gelben Fleckes von As_2S_3 konnte auf die Menge des angewandten As_2O_3 geschlossen werden. Bei Aufstellung der Probeskala waren von 0,1 bis 0,6 mg As_2O_3 die Unterschiede in den erhaltenen Flecken bei einem Plus von 0,1 mg gut erkennbar, oberhalb 0,6 mg war eine Zunahme der Intensität erst bei einer Differenz von 0,2 mg wahrzunehmen. Bei weiterer Steigerung der angewandten Arsenmenge hört bald jedes Differenzierungsvermögen auf. Vf. bemerkt, daß die Versuchsanordnung noch mancher Änderung bedarf, ehe sie in die analytische Praxis übernommen werden kann. *Bm.*

E. Seybel und H. Wikander. Einfache Methode zum qualitativen Nachweis von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure[2]. — Einige ccm HCl bzw. H_2SO_4, die auf 45° Bé verdünnt wurden, werden mit wenigen Tropfen konz. KJ-Lsg. versetzt: bei Anwesenheit von As, sei es als As_2O_3 oder As_2O_5, tritt eine Ausscheidung von gelbem AsJ_3 ein, und zwar bei einem Gehalt von etwa 0,05 g As_2O_3 und darüber im Liter ein deutlicher Niederschlag, bei 0,01 g As_2O_3 pro 1 Liter noch eine merkliche gelbe Färbung. Es lassen sich so noch etwa 0,05 mg As_2O_3 nachweisen. Bei Cl- sowie $FeCl_3$-haltiger HCl und bei stark nitrosen Schwefelsäuren ist das Verfahren nicht anwendbar. Bei bleihaltiger H_2SO_4 ist konz. HCl zuzusetzen, um die Fällung von gelbem PbJ_2 zu verhindern. *Bm.*

C. Arnold und C. Mentzel. Zum qualitativen Arsennachweis[3]. — Die von Seybel und Wikander[4] empfohlene Methode, die auf der Schwerlöslichkeit von AsJ_3 in HCl und H_2SO_4 beruht, ist nach Vffn. nur empfindlich in HCl von über 22 Proz. und nimmt mit dem Sinken des HCl-Gehaltes ab. Gibt man jedoch etwas konz. H_2SO_4 hinzu, so kann man selbst im W. As noch bei 1 : 40000 nachweisen. Hingegen sind bei der Prüfung auf As alle Salze, die Niederschläge mit konz. H_2SO_4 oder JK geben, ausgeschlossen. Bei Ba-, Sr-, Ca-, Hg- und Sb-Verbb. läßt sich nach dem Kochen mit konz. Na_2CO_3-Lsg. As im Filtrat noch bei 1 : 10000 deutlich erkennen. *Tr.*

Gabriel Bertrand. Über den Nachweis sehr kleiner Arsenmengen[5]. — Vf. erhielt Salpetersäure mit einem Gehalt von weniger als $^1/_{600\,000\,000}$ ihres Gew. an Arsen, indem er reine HNO_3 (Arsengehalt $^1/_{300}$ mg pro kg) dreimal unter Zusatz von je 10 Proz. H_2SO_4 destillierte. Die übrigen Einzelheiten wurden schon gebracht[6]. *Bm.*

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. **41**, 362—365. — [2] Chemikerzeit. **26**, 50. — [3] Pharm. Zeitg. **47**, 101. — [4] Chemikerzeit. **26**, 50, vgl. vorstehendes Referat. — [5] Bull. soc. chim. [3] **27**, 851—854. — [6] Vgl. diesen JB., S. 401.

J. C. Berntrop. Über den Nachweis von kleinen Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln [1]). — Die üblichen Methoden zum Nachweis von As erfordern sämtlich die vorangehende Zerstörung vorhandener organischer Substanz. Diese Operation nimmt viel Zeit in Anspruch und kann unter Umständen sogar zu Verlusten an As Anlaß geben. Vf. hat daher gelegentlich von Bieruntersuchungen eine Methode ausgearbeitet, die die Zerstörung der organischen Substanz entbehrlich macht. Durch Zusatz von Brom zur Untersuchungssubstanz (1 Liter Bier) wird vorhandenes As in Arsensäure übergeführt und darauf nach dem Übersättigen mit NH_3 und Zusatz von Natriumphosphat mit Magnesiamischung gefällt, wobei das ausfallende Ammoniummagnesiumphosphat sämtliches Ammoniummagnesiumarseniat mit niederreißt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter H_2SO_4 gelöst und unter Zusatz von etwas HNO_3 erhitzt, bis die Fl. farblos ist; dieselbe ist nun vollständig geeignet für die Methode von Gutzeit oder Marsh oder auch für jede andere, die für den Nachweis des As benutzt wird. *Bm.*

Bericht des vereinigten Komitees über die Auffindung und annähernde Schätzung sehr kleiner Arsenmengen in Bier, Braustoffen, Nahrungsmitteln und Brennmaterialien [2]). — Das Komitee, bestehend aus den Herren Hehner, Allen, Chapman, Estcourt, Howard, Ling, Messel und Thorne, empfiehlt nach eingehender Prüfung der verschiedenen *As-Bestimmungsverfahren* dasjenige von Marsh-Berzelius zur Anwendung. Der Bericht befaßt sich mit einer eingehenden Erörterung der bei diesem Verfahren zur Anwendung gelangenden Reagenzien und deren Reinheit. HCl ist selten ganz As-frei. Man versetzt daher HCl von einer D. = 1,10 mit 5 ccm Br auf 1000 ccm, fügt SO_2 im Überschuß hinzu, läßt 12 Stdn. stehen und kocht, bis $^1/_5$ der Fl. und mit ihr alles As verdampft ist. H_2SO_4 ist leichter As-frei im Handel zu haben. Steht solche nicht zur Verfügung, so fügt man einige g NaCl auf 500 ccm H_2SO_4 hinzu und destilliert. Die ersten 50 ccm werden verworfen, der Rest ist verwendbar. HNO_3 ist durch Dest. der reinen Säure As-frei zu erhalten und muß in Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt werden. As-freies Zn ist im Handel erhältlich; es wird geschmolzen, in W. gegossen und vor dem Gebrauch mit W. abgespült. CaO ist selbst aus weißem Marmor nicht immer As-frei zu erhalten; an Stelle von CaO kann MgO Verwendung finden, das leichter rein erhältlich ist. $CaCl_2$ ist oft arsenhaltig, es wird mit starker HCl befeuchtet, diese verjagt und das $CaCl_2$ granuliert. Der App. für die Ausführung der Arsenprobe nach Marsh wird abgebildet und beschrieben. 20 g Zn werden mit der zu prüfenden Fl. gemischt, die Säure von entsprechender Verdünnung tropft aus einem Trichter ins Gemisch; der Gasstrom passiert eine Röhre, die nacheinander eine mit Pb-Acetat imprägnierte Papierrolle, einen Baumwoll-Wattebausch, $CaCl_2$ und am Ende einen dichten Wattepfropfen enthält und gelangt dann in die As-Röhre von bekannter Form. Luftblasen sollen beim Einfließen der Säure nicht in das Gemisch gelangen, weil sonst der As-Spiegel schwarz und ungleichmäßig verteilt wird, während er sonst braun ist. Zur Schätzung

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 11—13; Chem. News 85, 122. — [2]) Analyst 27, 48—53.

der As-Mengen wird der erhaltene As-Spiegel mit Vergleichsarsenspiegeln verglichen; diese werden erhalten, indem 2 ccm einer Lsg. von As_2O_3 in HCl (entsprechend 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 und 0,01 mg As_2O_3) in den Marshschen Gasentw.-App. gebracht und die Rk. nach 20 Min. unterbrochen wird. Die Vorbereitung der zu untersuchenden, in der Brauerei gebrauchten Stoffe, wie Malz, Hopfen, Zucker, Sulfite, Kohlen u. dergl. für die Arsenprobe wird mit allen Einzelheiten beschrieben. Die Methode ist so empfindlich, daß in 20 g bzw. ccm des zu prüfenden Materials noch die Anwesenheit von 0,000015 Proz. As_2O_3 (oder 1 Tl. in 7000000 Tln.) nachgewiesen werden kann. *Gthr.*

Diskussion des Berichtes des vereinigten Komitees der Gesellschaft der chemischen Industrie und öffentlichen Analytiker über die Ermittelung sehr kleiner Mengen Arsen[1]). — Diskussion des im vorstehenden Referate mitgeteilten Verfahrens. Es werden geringfügige Abänderungen des Verfahrens in Anregung gebracht. *Gthr.*

F. W. Richardson. Methoden zur Bestimmung von Arsen in Malzflüssigkeiten usw.[2]). — Die organische Substanz muß zunächst durch HNO_3 und H_2SO_4 zerstört werden; im Rückstande werden kleine Mengen As am besten nach Gutzeit bestimmt. Vf. beschreibt die hierbei von ihm benutzten App. Eine direkte Bestimmung nach Marsh-Berzelius gibt keine genauen Resultate, weil Bier und andere Malzflüssigkeiten stark schäumen, gelegentlich auch H_2S entwickeln. *Bm.*

William Thomson. Nachweis und annähernde Schätzung geringer Mengen von Arsen in Bier, Brauereimaterialien und Nahrungsmitteln[3]). — Gewichts- und maßanalytische Methoden sind für die Bestimmung sehr geringer Arsenmengen nicht anwendbar, die Methoden von Gutzeit und Reinsch gestatten keine sichere Schätzung der vorhandenen Mengen, brauchbar ist nur die Methode von Marsh-Berzelius. Vf. kritisiert den Bericht des von der Society of Chemical Industrie und der Society of Public Analysts eingesetzten Ausschusses. Nach den Angaben desselben kann die HCl nicht arsenfrei erhalten werden. Vf. erhält dagegen arsenfreie HCl durch Dest. von 1 Liter Säure mit 1 g CrO_3 und Befreiung des Destillats von Cl durch einen Luftstrom. Durch Destillieren von H_2SO_4 über CrO_3 oder $HMnO_4$ wird diese Säure arsenfrei erhalten. Beim Zn ist auf den Eisengehalt Rücksicht zu nehmen, der nur äußerst gering sein darf. Ein geringer As-Gehalt des zum Trocknen benutzten $CaCl_2$ schadet nichts; das Gasentwickelungsgefäß hat besser nur 50 ccm Inhalt. Ein Durchleiten der Gase durch Bleiacetatlsg. ist unstatthaft wegen der Löslichkeit des AsH_3, man benutzt vielmehr mit der Lsg. imprägniertes und getrocknetes Filtrierpapier. Ein Unterschied in der Dichte der Spiegel, je nachdem HCl oder H_2SO_4 verwendet wurde, konnte nicht konstatiert werden. Vorhandene organische Substanz muß unbedingt zerstört werden, was Vf. mit $HNO_3 + H_2SO_4$ bewirkt. Die Einzelheiten seiner Methode werden am Beispiel einer Bieruntersuchung erläutert. Die quantitative Schätzung der vorhandenen Arsenmenge erfolgt durch Vergleich mit Standard-

[1]) Analyst 27, 210—211. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 901—902; Ref. Chem. Centr. 73, II, 539. — [3]) Chem. News 86, 179—183; vgl. auch JB. f. 1901, S. 287.

spiegeln. Kakodylsäure gibt einen Arsenspiegel passender Größe nur nach Zerstörung der organischen Substanz. *Bm.*

A. Petermann. Der Ursprung des Arsengehaltes von Bieren [1]). — Vf. ist der Überzeugung, daß das As im Bier lediglich aus dem als Malzsurrogat verwendeten Stärke- oder Invertzucker stammt. Allerdings könnte das Getreide aus den künstlichen Düngemitteln, speziell den Superphosphaten, deren Arsengehalt bei neun vom Vf. untersuchten Proben sich zwischen Spuren und 0,180 Proz. As_2O_3 bewegte, As aufnehmen. Jedoch enthielten 23 Proben Gerste und Malz sowie eine Probe Zuckerrüben nicht die geringste Spur As. *Bm.*

Albert Maassen. Die biologische Methode Gosios zum Nachweis des Arsens und die Bildung organischer Arsen-, Selen- und Tellurverbindungen durch Schimmelpilze und Bakterien [2]). — Vf. bestätigt die Angabe Gosios [3]), daß gewisse Schimmelpilze auf arsenhaltigen Nährböden flüchtige Arsenverbb. zu bilden vermögen, die sich durch einen knoblauchähnlichen Geruch verraten. Vf. findet jedoch, daß die Pilze auch Selen- und Tellurverbb. in flüchtige Körper überführen, allerdings werden im Gegensatz zum As beim Se und Te die unl. Verbb. und die freien Elemente nicht oder nur schwer angegriffen. Bei selenhaltigen Kulturen entsteht ein mercaptanartiger, bei tellurhaltigen Kulturen aber ähnlich wie bei den arsenhaltigen ein ausgeprägt knoblauchartiger Geruch. Es gibt auch Schimmelpilze, die mit Se- und Te-Verbb. reagieren, ohne As anzugreifen, selbst Bakterien zeigen unter geeigneten Bedingungen diese Eigenschaft. Zur Kontrolle des Gosioschen As-Nachweises kann man daher zweckmäßig das Material außer mit dem Arsenpilz noch mit einem Pilz zusammenbringen, der As nicht angreift, wohl aber Se und Te. Die Erzeugung der As-, Se- und Te-haltigen Gase beruht auf einer Äthylierung dieser Elemente im Körper der Mikroben, während der Tierorganismus dieselben methyliert. Im Gegensatz zu dem Reduktionsvermögen der Zelle scheint das Alkylierungsvermögen von der Zelle nicht loslösbar, also ein rein vitaler Prozeß zu sein. *Bm.*

W. R. Lang, C. M. Carson und J. C. Mackintosh. Die Trennung von Arsen, Zinn und Antimon [4]). — Vff. empfehlen, die zu analysierende Lsg. mit SO_2 zu reduzieren und mit H_2S zu fällen. Der Niederschlag wird mit konz. HNO_3 zur Trockne gedampft, mit W. die gebildete Arsensäure extrahiert und als $Mg_2As_2O_7$ gewogen. Der Rückstand wird mit konz. Weinsäurelsg. digeriert, das Ungelöste geglüht und als SnO_2 gewogen, aus der Lsg. durch H_2S das Sb gefällt und in Form von Sb_2O_4 bestimmt. — Entgegen den Angaben von J. und H. S. Pattinson [5]) löst konz., mit $^3/_4$ ihres Vol. H_2S-Wasser versetzte HCl merkliche Mengen von Arsensulfid. *Bm.*

L. Barthe. Betrachtungen über die Trennung kleiner Mengen Arsen von kleinen Mengen Antimon mittels der „klassischen Methode" [6]). — Zur quantitativen Trennung und Bestimmung von As und Sb in Gemischen, die nur geringe Mengen beider Elemente enthalten, sind die

---

[1]) Bulletin de l'assoc. belge des chimistes **16**, 196—199; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 669. — [2]) Arbb. Kais. Ges.-Amts **18**, 475—489. — [3]) Ber. **30**, 1024; JB. f. 1897, S. 2809. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 748; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 231. — [5]) JB. f. 1898, S. 473. — [6]) J. Pharm. Chim. [6] **15**, 104—109.

gewöhnlichen Methoden nicht anwendbar. Oxydiert man das Gemenge von Sb_2S_3 und As_2S_3 mit $KClO_3$ und HCl, so entstehen Verluste, die für das As 10 bis 15 Proz., für das Sb 20 bis 25 Proz. betragen; etwas bessere Resultate liefert die Oxydation mit Königswasser. Soll bei toxikologischen Untersuchungen Sb neben As bestimmt werden, so zerstört man die organische Substanz und isoliert die freien Elemente nach Marsh; diese Reihe von Operationen gibt wieder zu Verlusten, besonders an Sb, Anlaß. Wenn hierauf der Metallspiegel oxydiert und das As als Magnesiumammoniumarseniat gefällt werden soll, so muß genügend NH_4Cl und Weinsäure zugesetzt werden. Die Löslichkeit des $Mg(NH_4)AsO_4$ in den Waschflüssigkeiten bedingt eine Korrektur und bewirkt, daß die Sb-Bestimmung im Filtrat unsicher wird. Dabei ist zu beachten, daß Sb in stark salzsaurer Lsg. durch H_2S unvollständig und schwefelhaltig ausfällt, in weinsaurer sowie NH_4Cl-haltiger Fl. die charakteristische orange Farbe des Sb_2S_3 vermissen läßt. Aus alledem geht hervor, daß mit unseren gewöhnlichen Methoden sich keine auch nur annähernde Bestimmung kleiner Sb-Mengen, die mit As gemischt sind, erzielen läßt. *Bm.*

L. Vanino. Über den Arsenwasserstoff[1]). — Nach einer Übersicht über die Geschichte des AsH_3, der von Scheele im Jahre 1775 entdeckt wurde, behandelt Vf. die Frage, ob auch andere Metalle als Zn mit Säuren bei Ggw. von Arsenverbb. AsH_3 entwickeln können. J. Thiele[2]) hatte dies für Eisen bejaht, Bucherer[3]) aber wenigstens für die gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Drehspäne in Abrede gestellt; die Bildung von AsH_3 mittels reinen Sn ließ Bucherer dahingestellt. Vf. erhielt nun mit der Marshschen Methode folgende Resultate: bei Anwendung von Sn und etwa 38%iger HCl gaben 0,002 g As_2O_3, bei gleichzeitiger Ggw. von Pt noch 0,0001 g As_2O_3 einen noch erkennbaren Arsenspiegel; bei Aluminiumgries und stark verd. HCl lag die unterste Grenze ebenfalls bei 0,0001 g As_2O_3, bei Eisen (Blumendraht) und etwa 20%iger HCl bei 0,00005 g As_2O_3. — Vergiftungen mit AsH_3 gehören zu den Gewerbekrankheiten, betreffen z. B. Leute, die sich mit dem Füllen von Kinderballons beschäftigen. Vf. regt daher an, den Arsengehalt der Säuren staatlich zu kontrollieren und nur ein Minimum zuzulassen, ev. noch die Anwendung solcher Säuren auf bestimmte Fälle zu beschränken. *Bm.*

H. Erdmann. Über die Konstitution des Arsensesquioxyds[4]). — Nach Berzelius[5]) entsprechen die isomeren Formen des Arsensesquioxyds möglicherweise den allotropischen Modifikationen des freien As. Nun ist das erste Kondensationsprod. des As-Dampfes das gelbe As[6]), das seine nahe Verwandtschaft zum As-Dampf auch durch die gleiche Mol.-Größe As_4 verrät. Aus dampfförmigem Arsenoxyd, dessen Dampfd. innerhalb weiter Grenzen der Formel As_4O_6 entspricht, scheidet sich als erstes Verdichtungsprod. die glasige arsenige Säure ab; es ist daher naheliegend, dieselbe auch als As_4O_6 aufzufassen und nach einem Zusammenhang zwischen gelbem As und glasiger arseniger Säure zu

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 856—858. — [2]) Ann. Phys. **265**, 55. — [3]) Rep. f. d. Pharmacie **9**, Heft 1, 236. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 453—455. — [5]) Ann. Chem. **49**, 254. — [6]) Vgl. diesen JB., S. 403.

fragen. Tatsächlich hat nun Vf. die Bildung von gelbem As aus glasigem As_4O_6 konstatieren können, indem er letzteres mit Zinkstaub bei Ggw. von Salzen, wie $Na_4B_2O_7$, NH_4Cl, $MgCl_2$, und unter Zusatz von CS_2, der gelbes As löst, reduzierte. Dies scheint ihm auf eine nahe konstitutive Verwandtschaft zwischen gelbem As und glasiger arseniger Säure hinzudeuten im Sinne der Formeln:

```
        /O\
   O=As----As=O          As=As
      |                  |
   O=As----As=O          As=As
        \O/
```

Glasiges Arsensesquioxyd   Gelbes Arsen

Auch Walden[1]) hat in der wäss. Lsg. des Arsensesquioxyds wenigstens zwei miteinander verbundene Atome fünfwertigen As angenommen; damit ist die Formel des Vfs. in Einklang, während sie mit den Victor Meyerschen[2]) Konstitutionsbildern nicht vereinbar ist. *Bm.*

F. W. Küster und Georg Dahmer. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd in wässeriger Lösung[3]). — Bekanntlich werden wäss. Lsgg. von As_2O_3 durch H_2S nicht gefällt, sondern nur gelb gefärbt, was man allgemein durch die Annahme kolloidal gelösten As_2S_3 erklärt. Vff. haben sich die Frage vorgelegt, ob in einer solchen, mit H_2S gesättigten Lsg. bereits sämtliches As als Trisulfid vorhanden oder ob nur geringfügige Bildung desselben stattgefunden hat, so daß es etwa wegen zu kleiner Konz. nicht ausfällt. Sie sättigten Lsgg. von As_2O_3 mit H_2S, fällten darauf durch Säurezusatz das As_2S_3 aus, beides unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln, und fanden die geklärte Fl. noch mit H_2S gesättigt; es war also schon vor dem Ansäuern in der wäss. Fl. das Trisulfid fertig gebildet. Zur Kontrolle dieses Befundes vertrieben Vff. aus den kolloidalen Lsgg. den H_2S durch H, fällten und wogen das A_2S_3; dasselbe entsprach genau dem angewandten As_2O_3. Hieraus geht hervor, daß die Rk. $As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$ auch nicht andeutungsweise umkehrbar ist. 100 ccm W. enthielten 2,3 g As_2S_3 kolloidal gelöst, eine recht bedeutende Menge dieses sonst so wl. Körpers. *Bm.*

C. Reichard. Über die Einwirkung des orthoarsenigsauren Natriums auf die Lösungen von Metallsalzen[4]). — Vf. hat As_2O_3 und $NaOH$ in dem durch die Formel Na_3AsO_3 erforderten Verhältnis vereinigt und die erhaltene Lsg. mit Metallsalzlsgg. zusammengebracht. Dabei resultierten Niederschläge von der Zus.: $5CuO, As_2O_3$; $3HgO, As_2O_3$; $3Hg_2O, As_2O_3$; $3Ag_2O, As_2O_3$; $2Ag_2O As_2O_3 + 4NH_3$; $14NiO, As_2O_3$; $7CoO.As_2O_3$; $5CdO.As_2O_3$. Die Eigenschaften dieser Körper werden beschrieben. *Bm.*

V. Auger. Über das Arsensäureanhydrid und seine Hydrate[5]). — Nach Kopp geht das Hydrat $(AsO_4H_3)_2H_2O$ auf dem Wasserbade in AsO_4H_3, dieses bei 140 bis 180° in $As_2O_7H_4$ über; letzteres liefert bei 206° AsO_3H, woraus bei dunkler Rotglut As_2O_5 entsteht. Andererseits

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2, 49; JB. f. 1888, S. 385. — [2]) Ber. 12, 1112; JB. f. 1879, S. 48. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 105—107. — [4]) Chemikerzeit. 26, 1141—1145. — [5]) Compt. rend. 134, 1059—1061.

hat Joly[1]) gefunden, daß eine Arsensäurelsg. sich bei 110° in das Hydrat $As_4O_{13}H_6$ verwandelt. Vf. konnte die Hydrate AsO_4H_3, $As_2O_7H_4$ und AsO_3H nicht erhalten. $As_4O_{13}H_6$ erhielt er durch dreitägiges Digerieren von Arsensäurelsg. bei 63°. Dieses Hydrat bleibt bis 163 bis 164° beständig; schon bei andauerndem Erwärmen auf 166 bis 168° aber verliert es weit mehr W. als dem Übergang in AsO_3H entsprechen würde. Bei 180° ist es völlig zu As_2O_5 dehydratisiert. Dieses ist bis 400° beständig, verliert dann aber lange vor dem Schmelzen O, so daß geschmolzenes Prod. mindestens 50 Proz. As_2O_3 enthält. Reines As_2O_5 besitzt die D. 4,3; die Angaben Bergmanns, Herapaths und Karstens beziehen sich auf As_2O_3-haltige Substanz. Endlich wird in Berichtigung einer Angabe Jolys konstatiert, daß das aus einer überschmolzen erhaltenen Lsg. des Hydrats $(AsO_4H_3)_2H_2O$ sich ausscheidende Kristallpulver nicht AsO_3H, sondern $As_4O_{13}H_6$ ist. *Bm.*

A. Astruc. Verfahren zur alkalimetrischen Bestimmung des Dinatriummethylarsinats oder Arrhenals[2]). — Dinatriummethylarsinat (Arrhenal), dessen Zus. Vf. der Formel $CH_3 . AsO(ONa)_2 + 5H_2O$ entsprechend findet, läßt sich alkalimetrisch bestimmen, indem es bei Ggw. von Lackmus, Lackmusorcin und insbesondere Rosolsäure 1 Äquivalent Säure zur Neutralisation verbraucht. *Bm.*

Adrian und Trillat. Zusammensetzung und volumetrische Bestimmung des Natriummethylarsinats[3]). — Das methylarsinsaure Natrium (Arrhenal) besitzt nach den Analysen der Vff. die Zus. $CH_3AsO(ONa)_2 + 6H_2O$. Zur volumetrischen Gehaltsbestimmung der wäss. Lsg. wird empfohlen, ein gemessenes Vol. mit überschüssiger $^1/_{10}$ n $AgNO_3$-Lsg. zu versetzen und in einem aliquoten Teile des Filtrats das überschüssig zugesetzte $AgNO_3$ mit Rhodanammonium zurückzutitrieren. Bei der Berechnung ist Rücksicht zu nehmen auf die Löslichkeit des Ag-Methylarsinats; 50 ccm einer bei 15° gesättigten Lsg. dieses Salzes verbrauchen 0,004 g NH_4CNS. *Bm.*

Charles Baskerville und H. H. Bennett. Arsenpentachlorid[4]). — Vff. leiteten trockenes Cl unter Kühlung mit fester CO_2 in $AsCl_3$, wobei die kristallinische Masse des letzteren sich in eine grünlichgelbe Fl. verwandelte. Durch Ansteigenlassen der Temperatur auf — 31° wurde das überschüssige Cl entfernt (Sdp. des Cl — 33,6°); der wieder auf — 35° abgekühlte Rückstand zeigte die Zus. As : Cl = 1 : 5, bestand also aus Arsenpentachlorid. Beim Ansteigen der Temperatur gibt dasselbe Cl ab, beim Abkühlen auf etwa — 40° erstarrt es zu gelben Kristallen. CS_2 und absoluter Ä. lösen es bei — 30° leicht, bei weiterem Abkühlen der äth. Lsg. scheiden sich gelbe Prismen des $AsCl_5$ aus. *Bm.*

W. R. Lang und C. M. Carson. Löslichkeit der Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns[5]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen[6]) haben Vff. das verschiedene Verhalten der Sulfide des As, Sb, Sn gegenüber HCl studiert und zur Trennung des As_2S_3 von Sb_2S_3 + SnS benutzt. Sie behandeln das Sulfidgemisch mit HCl (D. 1,16).

---

[1]) Compt. rend. **101**, 1262; JB. f. 1885, S. 449. — [2]) Compt. rend. **134**, 660—661. — [3]) Daselbst, S. 1231—1232. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 1070—1072. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 1018; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 821. — [6]) Vgl. diesen JB., S. 411.

die nicht stärker als mit $^1/_3$ Vol. W. verd. ist, und sättigen mit H_2S. In Lsg. gehen Sb_2S_3 und SnS, das zurückbleibende As_2S_3 wird mit gleich konz. oder stärkerer, vorher mit H_2S gesättigter HCl ausgewaschen. *Bm.*

Paul Lebeau. Über die Arsenide der alkalischen Erden [1]). — Als *Darstellungsmethode* für die Arsenide des Ca, Sr, Ba erweist sich nur die Reduktion der entsprechenden Arseniate mit Kohle im *elektrischen Ofen* geeignet. Längeres Erhitzen muß dabei vermieden werden, weil sonst unter Eliminierung des As die Carbide der Erdalkalimetalle entstehen. *Calciumarsenid*, Ca_3As_2, entsteht auch durch Erhitzen von kristallisiertem Ca in As-Dampf, durch Einw. von verflüssigtem AsH_3 auf Ca und Zerlegen der zunächst gebildeten Verb. von Ca_3As_2 und AsH_3 durch Erwärmen im Vakuum, endlich durch Einw. von AsH_3 auf Calciumammonium, wobei eine Verb. von Ca_3As_2 mit AsH_3 und NH_3 entsteht, die beim Erhitzen im Vakuum auf 150° braunes Ca_3As_2 hinterläßt. Ca_3As_2 wird durch F in der Kälte, durch Cl gegen 200°, durch Br und J unterhalb Rotglut angegriffen unter Bildung der entsprechenden Halogenide. Mit W. reagiert es glatt nach der Gleichung: $Ca_3As_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2AsH_3$, womit eine vorzügliche Methode zur Darst. von H-freiem AsH_3 gegeben ist. Mit H_2S und den Halogenwasserstoffsäuren reagiert es bei Rotglut, indem As sublimiert und das Ca-Salz der angewandten Säure zurückbleibt; auch viele Metallsalze werden durch Ca_3As_2 zers. Sr_3As_2 und Ba_3As_2 gleichen in ihrem Verhalten dem Ca_3As_2, doch zeigt Ba_3As_2 gegenüber der Ca-Verb. erheblich gesteigerte Reaktionsfähigkeit, so daß es sich z. B. schon in der Kälte in F, Cl und selbst in Br entzündet. Die Sr-Verb. steht in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen der Ca- und der Ba-Verb. *Bm.*

Alfred Stock und Walther Doht. Über die Darstellung des Antimonwasserstoffs [2]). — Im Anschluß an ihre Arbeit über Gewinnung von reinem, gasförmigem SbH_3 [3]) haben die Vff. nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode des Gases gesucht. Sie verfolgen die Zerlegung von Sb-Metallegierungen durch Säuren quantitativ in bezug auf die Menge des gebildeten SbH_3 und den Proz.-Gehalt der entwickelten Gase an SbH_3; hierbei variieren sie das Metall, den Proz.-Gehalt der Legierung an Sb, die Säure. Sb-Zn-, Sb-Na-Legierungen liefern nur wenig, stark durch H verd. SbH_3, Sb–Ca arbeitet zwar vorteilhafter, gibt aber ein durch CO_2 verunreinigtes, leicht zersetzliches Gas. Dagegen erweist sich die Zers. von Sb–Mg (mit 33 Proz. Sb) durch verd. HCl als vorzüglich geeignet zur praktischen Darst. des SbH_3, der dann, wie früher beschrieben, gereinigt wird. Vff. wahren sich gegenüber einer Einwendung Olszewskis [4]) die Priorität der Reindarst. des SbH_3, zum mindesten des gasförmigen, obwohl auch Olszewskis fester SbH_3 nicht den richtigen Smp. zeigte. Entgegen früheren Angaben Olszewskis [5]) ist der reine SbH_3 selbst bei Zimmertemperatur mehrere Stunden unzers. haltbar. Smp. der reinen Verb. — 88°, Sdp.$_{760}$ — 17°. *Bm.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 25, 470—483. — [2]) Ber. 35, 2270—2275. — [3]) Ber. 34, 2339—2344; JB. f. 1901, S. 293. — [4]) Ber. 34, 3592—3593; JB. f. 1901, S. 294. — [5]) Monatsh. Chem. 7, 371; JB. f. 1886, S. 323.

Dr. Rudolf Rickmann in Kalk bei Köln. Verfahren zur Herstellung antimonsaurer Alkalien. [D. R.-P. Nr. 134774][1]. — Man erhält die *antimonsauren Alkalien* in Form einer lockeren, weißen, amorphen Masse, indem man an der Rk. nicht teilnehmende Verbb., wie Chloralkalien, kohlensaure bzw. schwefelsaure Alkalien und dgl. zu dem Reaktionsgemenge von Antimon bzw. Antimonoxyd oder Schwefelantimon, Alkalihydrat und Salpeter hinzusetzt. *Gthr.*

Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm. Über Verbindungen des Antimonpentachlorids mit organischen Säuren[2]. — II. Mitteilung: Über Molekularverbindungen anorganischer Halogenide. $SbCl_5$ vereinigt sich, wie in der ersten Mitteilung[3] gezeigt, mit sauerstoffhaltigen, organischen Körpern zu gut charakterisierten Verbb. Es werden nun die Verbb. mit Mono-, Polycarbonsäuren, Oxysäuren, sowie deren Estern beschrieben. Das erste Prod. der Einw. von $SbCl_5$ auf dieselben in der Kälte ist stets eine *Molekularverb.*, deren Bau sich durch Annahme *vierwertigen Sauerstoffs* erklären läßt. Wichtiger ist die Feststellung, daß hier einfache stöchiometrische Verhältnisse vorliegen, indem so viel Moll. $SbCl_5$ addiert werden, wie die Säure (bzw. der Ester) Carbonylsauerstoffatome enthält. Bei stärkerer Einw. von $SbCl_5$, in der Hitze, wird häufig unter Abgabe von HCl Carboxyl- oder, bei Oxysäuren, Hydroxylwasserstoff durch das einwertige Radikal $SbCl_4$ ersetzt. Dem $SbCl_5$ ähnlich verhalten sich $ThCl_4$, WCl_5, WCl_6. Folgende Verbb. wurden dargestellt. $CH_3COOH, SbCl_5$. $CH_3CO_2C_2H_5, SbCl_5$. $CH_3.CH_2.COCl, SbCl_5$. $CH_3.(CH_2)_3COCl, SbCl_5$. $C_6H_5CO_2H, SbCl_5$. $C_6H_5.CO_2C_2H_5, SbCl_5$. $C_6H_5CH_2CO_2H, SbCl_5$. $(CO_2H)_2, SbCl_5$. $Cl_4SbO_2C{-}CO_2, SbCl_4$. $Cl_4Sb.CH_2O_2C{-}CO_2CH_2, SbCl_4$. $C_2O_4(C_2H_5)_2, 2SbCl_5$. $Cl_4SbH_4C_2.O_2C{-}CO_2C_2H_3(SbCl_4)_2CH_2(COOH)_2, SbCl_5$. $CH_2(CO_2C_2H_5)_2, 2SbCl_5$. $C_2H_4(CO_2CH_3)_2, 2SbCl_5$. $C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2, 2SbCl_5$. $C_6H_4(CO_2.SbCl_4)_2$. — $CO(OC_2H_5)_2, SbCl_5$. $CH_3.CH(O.SbCl_4)CO_2H$, Smp. 84°, Zers. etwa 132°. $CH_3.CH(O.SbCl_4)CO_2C_2H_5$. — $C_6H_5.CH(OSbCl_4)CO_2H$. Salicylsäureantimonpentachlorid, $C_6H_4(OH)CO_2H, SbCl_5$. Tetrachlorantimonsalicylsäure, $SbCl_4O.C_6H_4.CO_2H$, Smp. 154°, Zers. etwa 185°. Cs-Salz. $SbCl_4C_7H_4O_3Cs$; K-Salz, $SbCl_4C_7H_4O_3K$; NH_4-Salz, $SbCl_4C_7H_4O_3NH_4$. Trichlorantimonsalicylsäure, $SbCl_3C_7H_4O_3$, Smp. 194° unter Zers. o-$C_6H_4(OH)COOCH_3, SbCl_5$. o-$C_6H_4(O.SbCl_4)CO_2CH_3$, Smp. 135°. o-$C_6H_4(O.SbCl_4)CO_2C_2H_5$, Smp. 121°. Ditetrachlorantimonweinsäure. $Sb_2Cl_8C_4H_4O_6$, und -diäthylester, $Sb_2Cl_8C_8H_{12}O_6$. Citronensäureäthylesterantimonpentachlorid, $C_{12}H_{20}O_7, 3SbCl_5$. $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5, 2SbCl_5$. Tetrachlorwolframdisalicylsäuremethylester, $WCl_4C_{16}H_{14}O_6$. *Bm.*

R. W. Emerson Mac Ivor. Über Antimonpentajodid[4]. — Pendleton[5] wollte SbJ_5 durch Zusammenschmelzen von Sb mit überschüssigem J im geschlossenen, mit einem indifferenten Gase gefüllten Rohr und Befreien der Schmelze von J durch späteres vorsichtiges Erhitzen erhalten haben. Vf. hat diese Versuche wiederholt, kommt aber auf Grund des Verhaltens des Rk.-Prod. in der Wärme sowie gegen

---

[1] Patentbl. 23, 1609. — [2] Ber. 35, 1115—1130. — [3] Ber. 34, 3377—3384; JB. f. 1901, S. 995. — [4] Chem. News 86, 223—224. — [5] Daselbst 48, 97; JB. f. 1883, S. 411.

CS_2, $CHCl_3$ und W. zu dem Schluß, daß es sich nur um ein inniges Gemenge von SbJ_3 und J handelt. *Bm.*

K. Feist. Über den Mineralkermes [1]. — Der durch Kochen von Schwefelantimon mit Alkalicarbonatlsg. bereitete *Kermes minerale* enthält einen amorphen, von jeher als Sb_2S_3 erkannten Bestandteil und einen kristallinischen, in Weinsäure löslichen, in dem ältere Autoren Alkaliantimonit oder Antimonoxyd vermuteten. E. Schmidt [2]) sprach nun die Behauptung aus, daß die Kristalle im wesentlichen *Natriumpyroantimoniat*, $Na_2H_2Sb_2O_7, 6H_2O$, sind, weil sie die gleiche Kristallform zeigen, tatsächlich Na enthalten und sich überhaupt nur bilden, wenn die Kermeslaugen längere Zeit mit der Luft in Berührung sind. Vf. hat nun durch Analyse der Kristalle und genauen kristallographischen Vergleich derselben mit Natriumpyroantimoniat die Richtigkeit der Schmidtschen Angabe erwiesen. Diese Feststellung erklärt nun auch die Beobachtung Roses [3]), daß der Kermes leichter oxydfrei mit Hilfe von K_2CO_3 (statt Na_2CO_3) erhalten wird, indem $K_2H_2Sb_2O_7$ in den Laugen leichter l. ist als die entsprechende Na-Verb. Tatsächlich erhielt Vf. durch Kochen von Schwefelantimon mit K_2CO_3 kristallfreien Kermes, und aus den Laugen schieden sich erst nach langem Stehen an der Luft Kriställchen ab, die Sb und K enthielten. *Bm.*

B. Moritz und C. Schneider. Über die Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon [4]). — Antimonpulver löst sich in gewissen organischen Säuren und deren sauren Salzen, aber nur, wie Vff. zeigen, bei Zutritt von Luft bzw. O. Der Verbrauch von O, gemessen bei der Behandlung von Sb mit einer Lsg. von Citronensäure und Na_2CO_3, beträgt für jedes Atom gelösten Sb $1^1/_2$ Atome O. Beim Schütteln organischer Säuren mit Antimonpulver bei Luftzutritt und unter Zusatz steigender Mengen von Na_2CO_3 steigt der Sb-Gehalt der Lsg. nur bis zu einem Maximum, und zwar wird dasselbe erreicht, bevor die Säure durch das Na_2CO_3 und das eventuell zur Salzbildung befähigte –SbO vollkommen neutralisiert ist, indem wahrscheinlich der Rest der Säure zur Zurückdrängung der Hydrolyse in Anspruch genommen wird. Bei Versuchen mit Glycolsäure beispielsweise ist das Maximum gelösten Sb erreicht beim mol. Verhältnis Säure : Na_2CO_3 : Sb_2O_3 = 1,01 : 0,094 : 0,090. Die Verhältnisse komplizieren sich dadurch, daß häufig auch nach erreichtem Maximum noch Sb aufgenommen wird unter gleichzeitiger Bildung von Niederschlägen der Doppelverbb. Diese lassen sich bisweilen auch durch vorsichtiges Konzentrieren der Lsgg. in fester Form erhalten, z. B. im Falle der Milchsäure die Verb. $SbONa_2(C_3H_5O_3)_3$. Die Fähigkeit, unter den geschilderten Verhältnissen Sb aufnehmen zu können, erscheint geknüpft an das Vorhandensein einer COOH- und einer OH-Gruppe, die an dasselbe C-Atom gebunden sind: dementsprechend zeigen Glycolsäure, Milchsäure, α-Oxybuttersäure, Oxyisobuttersäure, Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure die Rk., während sie bei β-Oxybuttersäure, Malonsäure und Bernsteinsäure nicht eintritt. Etwas anders liegen die Verhält-

[1]) Arch. Pharm. 240, 241—244. — [2]) Ausführliches Lehrbuch der pharm. Chemie. — [3]) Ann. Chem. 31, 38. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 129—138; Chemikerzeit. 26, 401.

nisse bei aromatischen Verbb., indem zwar Phenol, Benzoësäure und Salicylsäure ein negatives Resultat geben, Gallussäure und Tannin dagegen mit Sb schnell Sb-haltige Niederschläge liefern. *Bm.*

Eduard Jordis. Über komplexe Verbindungen des Antimons und anderer Metalle [1]). — Vf. weist den von Moritz [2]) erhobenen Prioritätsanspruch auf die Bildung komplexer Sb-Salze organischer Oxysäuren zurück. Die Rk. spielt sich ausschließlich zwischen Antimon*oxyden* und sauren Alkali- oder Erdalkalisalzen der betreffenden Oxysäuren ab und wurde vom Vf. aufgefunden bei Ausarbeitung des in der Zeitschr. Elektrochem. 2, 147 (1895) angekündigten Verfahrens. Den komplexen Charakter der entstehenden Verbb. hat Vf. in seiner Habilitationsschrift 1900 hervorgehoben. *Bm.*

Eduard Jordis. Über die Einwirkung organischer Säuren auf Antimonoxyde [3]). — Vf. kritisiert die Arbeit von Moritz und Schneider [4]) und behandelt die wissenschaftlichen Probleme, die diesen Autoren bei Bearbeitung der von ihm gefundenen Rk. organischer Säuren auf Antimonoxyde entgangen sind. Nach seiner Ansicht wird die Fähigkeit einer Säure, Antimonoxyde zu lösen, einzig und allein durch ihre Stärke bedingt, nicht durch ihre mol. Konfiguration. *Bm.*

F. E. Hale. Über Normalbrechweinstein und seine Strukturformel [5]). — Gruener [6]) hat gezeigt, daß Brechweinstein beim Titrieren mit $^1/_{10}$ n-Jodlsg., entgegen dem Verhalten der arsenigen Säure, mehr Jod verbraucht als die Theorie erfordert. Er hatte dies so erklärt, daß bei Ggw. von Brechweinstein die Jodstärkerk. erst eintritt, wenn ein Überschuß von J vorhanden ist. Vf. hat früher gezeigt [7]), daß bei Verwendung von reiner Stärke die Endrk. bei Sb_2O_3 wie bei As_2O_3 gleich scharf ist, und daß im Falle unreiner Stärke die Verluste an J in beiden Fällen gleich groß sind. Wenn also Brechweinsteinlsgg. sich gegen Jodlsg. anders verhalten als Lsgg. von As_2O_3, so muß dies einen anderen Grund haben; derselbe liegt, wie Vf. in der gegenwärtigen Arbeit zeigt, in der Leichtigkeit, mit der der Brechweinstein W. verliert, so daß besondere Bedingungen genau einzuhalten sind, um ein Salz der Zus. $KSbOC_4H_4O_6 . ^1/_2 H_2O$ zu erhalten. In kleinkristallinischer oder Pulverform verliert der Brechweinstein sein W. langsam an der Luft, schneller über H_2SO_4 und in gewissem Grade auch beim Stehen in verschlossenen Flaschen; bei 128 bis 130° beginnt die Bildung eines Anhydrids durch Verlust von $^1/_2 H_2O$; bei 160 bis 165° wird unter Abspaltung eines weiteren Mol. H_2O ein doppeltes Anhydrid gebildet. Die Bildung dieser Anhydride läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß das Sb nicht an die Carboxyl-, sondern an die Hydroxylgruppe des Brechweinsteins gebunden ist, dem letzteren also die Strukturformel

HOCO.CH(CHOH.COOK).O.SbOH
                                                >O
HOCO.CH(CHOH.COOK) . OSbOH

zukommt. Ein Salz, dessen Zus. genau der empirischen Formel $KSbO . C_4H_4O_6 . ^1/_2 H_2O$ entspricht und das in $^1/_{10}$ n-Lsg. genau den gleichen

[1]) Chemikerzeit. 26, 632. — [2]) Vgl. das vorangehende Ref. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 906—911. — [4]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 828—847. — [6]) Sill. Amer. J. [3] 46, 206. — [7]) Daselbst [4] 13, 379.

Wirkungswert gegenüber Jodlsg. wie $^1/_{10}$ n-As_2O_3-Lsg. besitzt, wird folgendermaßen erhalten. Brechweinstein wird durch Umkristallisieren in die Form mittelgroßer Kristalle gebracht, diese werden abfiltriert, 2 bis 3 mal mit destilliertem W. gewaschen, 5 bis 10 Minuten mit der Pumpe abgesaugt und nach 3 bis 4 stündigem Liegen an trockner Luft bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur sofort in Gebrauch genommen. *Bm.*

Vanadium. Niob. Tantal. Wismut.

C. Matignon und E. Monnet. Spezifische Wärme und Atomwärme des Vanadins [1]). — Red. man ein Gemisch von Fe_2O_3 und V_2O_5 aluminothermisch, so erhält man *Ferrovanadin* als weiße Legierung, die sich leicht in Säuren löst, selbst in W., das sie bald grün färbt. Die spez. Wärme der Legierung beträgt zwischen 15 und 100° 0,1185 cal./g. Danach beträgt diejenige des V 0,1258 cal. und seine Atomwärme 6,4. — Guillet hat ein *Aluminiumvanadin*, AlV, dargestellt. Man erhält es als unl. Rückstand, wenn man Al-V-Legierungen in verd. HCl auflöst. Die spez. Wärme ist 0,1565 und danach diejenige des V 0,1235, seine Atomwärme 6,3. — Vf. bestimmte das V volumetrisch durch Oxydation des V_2O_4 zu V_2O_5 mittels $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. *H. D.*

D. T. Williams. Bestimmung von Vanadin [2]). — V_2O_5 läßt sich durch Ferrosalzlsgg. reduzieren: $V_2O_5 + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 = V_2O_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$. Diese Rk. kann zum Titrieren des Vanadins benutzt werden. Je nach dem V-Gehalt werden 1 bis 2 g Erz mit 6 ccm HNO_3 behandelt, die Lsg. wird eingedampft und die HNO_3 wird mit 4 ccm konz. H_2SO_4 ausgetrieben. Das verd. Sulfat wird von $PbSO_4$ abfiltriert und mit 4 ccm HNO_3 oxydiert. Man neutralisiert mit NH_3 und säuert dann durch H_2SO_4 wieder an. Die Lsg. wird bei 40° mit H_2SO_4-haltiger $^1/_{10}$ n-$FeSO_4$-Lsg. mit Ferricyankalium als Indicator titriert. Der Fe-Wert der $FeSO_4$-Lsg., mit 0,914 multipliziert, gibt den V-Gehalt. Legierungen löst man in Königswasser oder HCl + $KClO_3$, dampft ein, gibt 6 bis 8 ccm konz. H_2SO_4 zu und verfährt weiter wie oben. *H. D.*

F. A. Gooch und L. B. Stookey. Die Reduktion der Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure [3]). — Nach Bunsen [4]) und Mohr [5]) soll man zur Bestimmung der Vanadinsäure die Substanz mit konz. HCl behandeln, die von der Vanadinsäure zu Cl_2 oxydiert wird: $V_2O_5 + 2\,HCl = V_2O_4 + Cl_2 + H_2O$. Das Chlor wird dann titriert. Gibbs hat mit dieser Methode die vanadinarmen Wolframate und andere komplexe Verbb. auf Vanadin hin analysiert. Die Brauchbarkeit der Methode ist von verschiedenen Seiten bestritten worden; sie gibt zu kleine Werte. Vff. haben die Methode ebenfalls nachgeprüft, und haben gefunden, daß V_2O_5 durch eine einzige Behandlung mit HCl bis auf wenige Proz. red. wird, und daß die Rücktitration mit $KMnO_4$ allerdings zu kleine Werte

[1]) Compt. rend. 134, 542—545. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 389—390; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1027. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 456—463; Sill. Amer. J. [4] 14, 369—376. — [4]) Ann. Chem. 96, 269. — [5]) Titriermethoden.

gibt, daß die Fehler aber in den Fällen, wo wenig V vorhanden ist, die sonstigen Versuchsfehler nicht erreichen. *H. D.*

F. A. Gooch und R. D. Gilbert. Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Ammoniumchlorid [1]). — Ammoniumvanadat läßt sich entgegen der Kritik Rosenheims an dem Verfahren von Gibbs, praktisch vollkommen fällen, wenn man zu der Lsg. des Vanadats etwas NH_3 und so viel NH_4Cl zufügt, daß sich beim Eindampfen NH_4Cl abscheidet; man muß das Gemisch dann einen Tag stehen lassen. Setzt man zuviel NH_3 hinzu, so wird zuviel Salmiak in Lsg. gebracht. Man wäscht mit einer kalt gesättigten NH_4Cl-Lsg. aus. *H. D.*

Arthur Rosenheim. Die Fällung von Ammoniumvanadat durch Chlorammonium [2]). — Vf. erwidert gegen Gooch und Gilbert (vgl. voriges Ref.), daß er mit reinen Vanadatlsgg. ebenfalls gute Resultate mit der Methode von Gibbs erhalten habe, nicht aber bei komplexen Salzen. Seine Kritik habe sich auch hauptsächlich auf die Trennung von V und W bezogen. *H. D.*

H. Cormimboeuf. Die Bestimmung des Vanadins [3]). — Vf. führt das V in vanadinsaures Alkali über, filtriert die Lsg., säuert mit CH_3COOH an und fällt mit Bleiacetat die Vanadinsäure als Bleivanadat; die Ausfällung ist quantitativ, doch hat das Bleivanadat keine konstante Zus.: es wird durch ein gewogenes Filter filtriert, mit schwacher Essigsäurelsg. gewaschen, bei 100° getrocknet, vom Filter abgelöst, pulverisiert und mit schwacher HNO_3-Lsg. gelöst. In dieser Lsg. wird das Pb als Sulfat gefällt, das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch Glühen von H_2SO_4 befreit. Man bekommt so reine Vanadinsäure. Die Methode ist sicher, einfach und schnell. Die Abscheidung als Ammoniumvanadat aus einer NH_4Cl-Lsg. ist ganz unsicher, wenn man nicht ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse innehält. *H. D.*

P. Truchot. Elektrolytische Bestimmung von Vanadium [4]). — Die Bestimmung wird mittels Oxydation ausgeführt. Man elektrolysiert eine mit wenig NH_3 versetzte Natriumvanadatlsg. bei 85 bis 90° mit 2 bis 2,5 Volt und etwa 0,04 Amp./qcm 8 bis 10 Stunden lang. Die Fl. darf 0,06 bis 0,25 g V_2O_5 pro Liter enthalten. Während der Elektrolyse ersetzt man die verdampfende Fl. Der aus einem Gemisch verschiedener Oxydhydrate bestehende braune Niederschlag läßt sich (nach Waschen mit W. und A.) durch Erwärmen leicht zum Schmelzen bringen, wobei er quantitativ in rotgelbes V_2O_5 übergeht. Ist der Niederschlag nach dem Erstarren noch grünlich oder bläulich, so muß man das Schmelzen wiederholen. *H. D.*

P. Truchot. Nachweis kleiner Mengen von Vanadium und Trennung von Vanadium und Molybdän [5]). — Der nach dem im vorherigen Ref. beschriebenen Verfahren gewonnene Niederschlag, den man noch bei einem Gehalt der Lsg. von 0,1 mg V_2O_5 erkennen kann, wird nach der Waschung mit A. und W. mit etwas $KHSO_4$ geschmolzen und mit

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 174—180; Sill. Amer. J. [4] 14, 205—210. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 181—182. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 258—260; Ref. Chem. Centr. 73, II, 539—540. — [4]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 165—167; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1423—1424. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 167—168; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1424.

2 bis 3 Tropfen H_2SO_4 behandelt. Es erscheint dann die charakteristische gelbe Farbe des V, die auf Zusatz von etwas *Strychninsulfat* über Blauviolett in Rosa übergeht. Auf diese Weise kann man noch 0,01 mg V_2O_5 nachweisen. Atropin, Coffeïn und Santonin geben keine Färbung, Phenol eine dunkelgrüne, Pyrogallol eine braunschwarze. — Wenn bei der Elektrolyse *Molybdän* zugegen ist, so scheidet sich dieses als Sesquioxyd mit aus, wird aber durch Glühen in Molybdänsäure überführt, als welche es sich bei Rotglut verflüchtigt. Man kann so die beiden Metalle nebeneinander bestimmen, indem man den kathodischen Niederschlag vorsichtig bis zum konstanten Gewicht glüht. *H. D.*

L. Pissarjewsky. Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliummetavanadat[1]). — KVO_3 hat in W. eine Lösungswärme von — 4,071 cal., KVO_4 von — 4,155 cal. Die Reaktionswärme von $KVO_3 + H_2O_2$ steigt, ebenso wie die analoge Rk. mit Molybdän, mit der Menge des H_2O_2 und zwar bis zu dem Verhältnis $1\,KNO_3 : 2\,H_2O_2$. Folgende Tabelle enthält die Wärmetönung *W*, die der Vermischung von n-Mol. H_2O_2 mit 1 Mol. des betreffenden Stoffes entspricht:

	n-H_2O_2	1	2	3	3,5	4	5
W	KVO_3 . .	9,02	17,77	—	17,73	17,69	—
	MoO_3 . .	8,08	12,33	12,33	—	—	12,44
	WO_3 . .	0,89	1,54	2,00	—	2,73	3,23

Beim WO_3 steigt die Wärmetönung bei weiterem H_2O_2-Zusatz noch weiter; daraus ist zu schließen, daß die Verb. zwischen WO_3 und H_2O_2 zu einem erheblichen Betrag in die Komponenten zerfällt. Die Verb. von KVO_3 mit $1\,H_2O_2$ führt zu KVO_4, und daraus ergibt sich die Wärmetönung $KVO_3 + O = KVO_4$ — 14,076 cal. in wäss. Lsg. Die Verb. mit H_2O_2 kann $KVO_4H_2O_2$ oder KVO_5 sein. Je nachdem erhält man $KVO_3 + O + H_2O_2 = KVO_4H_2O_2$ — 5,369 cal. oder $KVO_3 + 2\,O = KVO_5$ — 28,469 cal. *H. D.*

A. Piccini und L. Marino. Über einige Vanadiumverbindungen von der Form VX_2[2]). — Vf. beschreibt eingehend die elektrolytische Darst. zweiwertiger Vanadiumsalze aus V_2O_5 in schwefelsaurer Lsg.: VSO_4, $(NH_4)_2V(SO_4)_2\,6\,H_2O$, $K_2V(SO_4)_2\,6\,H_2O$, $Rb_2V(SO_4)_2\,6\,H_2O$. Das *Rubidiumvanadosulfat* enthält nach der Kristallisation stets auch Kristalle vom Rb-V-Alaun, die blauviolett sind und sich so aus den heller violetten Kristallen des Vanadosulfats heraussuchen lassen. Die Kristallform ist dieselbe wie die der anderen Alkalivanadosulfate, monoklin. Die Löslichkeit der Alkalivanadiumalaune nimmt mit dem Atomgewicht des Alkalis ab, und der Cs-Alaun ist schon zu schwer l., um eine Darst. des den obigen analogen Cs-Salzes aussichtsreich zu machen. Zwischen V und Mg sowie V und Fe herrscht in ihren Sulfaten Isomorphismus; es ließen sich Mischkristalle der Sulfate in den verschiedensten Verhältnissen darstellen. Die elektrolytische Reduktion des VCl_3 ergibt eine violette Lsg.,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 368—371. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 55—71.

die zweifellos *Vanadochlorid* enthält. Beim Eindampfen red. sie aber das W., es entwickelt sich H_2, und die Lsg. wird grün. Vff. stellen mit den frischen *Vanadosulfat*-Lsgg. die üblichen qualitativen Proben an. NaOH gibt grünvioletten Niederschlag von Vanadohydroxyd, das aber W. red. und grün wird (Vanadihydroxyd). Na_2CO_3 gibt violetten Niederschlag von Vanadocarbonat, entwickelt in W. H_2 und CO_2. Na_2S gibt grünvioletten Niederschlag, der H_2 und H_2S entwickelt, und hellgrün wird. KNO_3 und HNO_3 werden zu NO red.; die Lsg. wird über hellrot, dunkelrot, braun, bläulich schließlich grün. V_2SO_4 absorbiert NO unter Abscheidung grüner Flocken. Sn, Ag, Au, Pt, Hg und Cu werden aus ihren Salzen durch VSO_4 zu Metall red., und zwar bei Cu quantitativ nach der Rk. $2VSO_4 + CuSO_4 = V_2(SO_4)_3 + Cu$. Infolge ihres starken Reduktionspotentials absorbieren die Vanadosalze kräftig O_2 und zers. W. und Säuren, wirken ferner stark reduzierend auf organische Verbb. Vff. versuchten, zweiwertige *Titanverbb.* auf gleichem Wege darzustellen. Wahrscheinlich ist jedoch die Reduktionskraft dieser Verbb. zu groß, als daß sie in W. in meßbarer Menge existenzfähig sind. Auf trockenem Wege läßt sich der *Titanmagnetit* Ti_2O_3TiO darstellen. *H. D.*

H. Moissan und Holt. Darstellung eines neuen Vanadiumsilicides und seine Eigenschaften [1]). — Vff. gewannen Vanadinsilicid durch Erhitzen von V_2O_5 mit Si im elektrischen Ofen bei zweiminutlichem Behandeln von V_2O_5 mit der fünffachen Menge Si mit 1000 Amp. × 50 Volt, oder nach dem Thermitverfahren aus V_2O_5, Mg und Si. Nach Extraktion mit KOH und NHO_3 oder H_2SO_4 hinterbleibt VSi_2, metallische Prismen, D. = 4,42, im elektrischen Ofen flüchtig, sehr hart, beständig gegen KOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, Königswasser usw., wird von HF sofort angegriffen. NH_3-Gas wirkt bei 1000° nur oberflächlich. F_2 zers. es bei Rotglut unter Feuererscheinung zu einer grünlichen Masse; Cl_2 bildet ein Gemisch von VCl_4 und $SiCl_4$, Br_2 ein solches von VBr_2, VO_2Br_3 und $SiBr_3$. J_2, O_2, S und H_2S greifen es nur oberflächlich an. Erhitzen mit HCl gibt Siliciumchloroform, VCl_2 und VCl_3; schmelzendes KOH bildet Kaliumsilikat und -vanadat. Es löst sich in schmelzendem Si und Kupfersilicid. — Mit einem Überschusse von V entsteht das Silicid V_2Si. Bequemer gelingt die Darst. 1. aus 120 g V_2O_3 und 14 g Si, 2. durch Einw. von Si auf Vanadiumcarbid, 3. durch Einw. von V auf Kupfersilicid. Es bildet silberweiße, metallglänzende spröde Prismen, sehr hart, D. = 5,48. Es ist schwerer schmelzbar als VSi_2. W., A., Ä. und Bzl. greifen es nicht an. Cl_2, F_2 und besonders Br_2 greifen es viel stärker an als das VSi_2, mit HCl bildet es ein rotbraunes, kristallinisches Si-V-Doppelchlorid. Schmelzendes Si wandelt es leicht in VSi_2 um. *H. D.*

G. P. Tschernik. Resultate der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung zweier seltenen Minerale, welche im Kaukasus im Batumgebiet gefunden worden sind [2]). — Die Zus. des einen Minerals, dessen Härte = 5,5, D. = 5,485, Strich dunkelbraun, Bruch muschelig ist, ist folgende:

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 27, 287—288; Compt. rend. 135, 78—81, 493—497. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 684—695.

Ta_2O_5 . . .	26,88 Proz.	60,68 Proz.
Nb_2O_5 . . .	33,80 „	
Y_2O_3	6,65 „	9,37 „
Er_2O_3 . . .	2,72 „	
Ce_2O_3 . . .	3,82 „	5,63 „
La_2O_3 . . .	1,07 „	
Di_2O_3 . . .	0,74 „	
ThO_2		4,23 „
ZrO_2		2,17 „
N_2O_3		4,35 „
FeO		7,30 „
MnO		Spuren
CoO		0,94 Proz.
TiO_2		0,60 „
WO_3		1,90 „
SnO_2		Spuren
MgO		„
K_2O, Na_2O		0,48 Proz.
Al_2O_3		0,80 „
BeO		0,25 „
H_2O		0,22 „
Total . . .		99,03 Proz.

Das zweite Mineral, dessen Härte = 6, D. = 5,396, Strich dunkelbraun, Bruch uneben ist, hat die Zus.:

Nb_2O_5	62,80 Proz.
Ta_2O_5	19,72 „
FeO	11,16 „
MnO	2,85 „
WO_3	0,14 „
SnO_2	0,60 „
ZrO_2	0,54 „
SiO_2	Spuren
Al_2O_3	„
Total . . .	99,01 Proz.

Vf. gelangt zum Schluß, daß das erste Mineral eine Abart des Samarskits, das zweite eine Abart des Columbits (Niobits) ist. *Lw.*

Harry Brearley. Niob in Wolframmineralien und in Wolframmetall [1]). — Wolframit enthält nach Bodenbender 1,22 Proz. Nb und das Nb geht bei der reduzierenden Verarbeitung mit in das Wolframmetall über. *H. D.*

Henri Moissan. Neue Versuche mit Niobit; Darstellung des geschmolzenen Niobiums und seine Eigenschaften [2]). — Bereits nach anderer Quelle referiert [3]). *H. D.*

Franz Russ. Über Nioboxalsäure [4]). — Vf. schmolz 16 g Niobsäure mit 24,7 g K_2CO_3 zusammen und löste die Schmelze in W. Die filtrierte Lsg. wurde mit einer Lsg. von 45 g Oxalsäure zusammen-

[1]) Chem. News 85, 11. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 429—434. — [3]) Compt. rend. 133, 20—25; JB. f. 1901, S. 298. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 42—91, 372.

gegossen. Aus der gemischten Lsg. fällt Aceton kugelförmige Kristalle, die man auch durch Eindampfen erhalten kann. Die Zus. derselben ist $3 K_2O . Nb_2O_5 . 6 C_2O_3 . 4 H_2O$. Die analogen Na- (mit $8 H_2O$), NH_4- (mit $3 H_2O$) und Rb-Salze (mit $4 H_2O$) ließen sich ebenfalls ähnlich darstellen. Salze mit $5 K_2O$ und $10 C_2O_3$ auf $1 Nb_2O_5$ versuchte Vf. ohne Erfolg darzustellen. Es gibt eine freie Nioboxalsäure von der Formel $Nb_2O_5 . C_2O_3 . 4 H_2O$, die aber in wäss. Lsg. zerfällt. Vf. untersuchte das chemische Verhalten der Nioboxalsäure gegen mehrere Reagenzien. Er versuchte ferner, *Tantalsäure* von *Niobsäure* auf Grund ihrer verschiedenen Komplexbildungstendenz mit Oxalsäure zu *trennen*, aber ohne Erfolg. *Leitfähigkeitsmessungen* (mit blanken Elektroden, an platinierten verbrennt die Oxalsäure) gaben abnorme Werte, insofern als die Unterschiede der Leitfähigkeiten der nioboxalsauren Alkalien untereinander andere sind, als man sie sonst bei Alkalisalzen mit gleicher Säure findet. $\Lambda_{1026} - \Lambda_{32}$ ist bei den Salzen etwa 50; bei einem Salz $NbO(C_2O_4)_3K_3$ müßte der Wert nach der Ostwaldschen Valenzregel etwa 33 betragen, unter Annahme eines Doppelmoleküls $Nb_2O_2(C_2O_4)_6K_6$, also eines sechsbasischen Salzes, müßte er 60 sein. Vielleicht liegt das sechsbasische Salz, teilweise hydrolysiert, vor. *H. D.*

Henri Moissan. Über die Darstellung des Tantals im elektrischen Ofen und über seine Eigenschaften [1]). — Moissan hatte schon früher durch Reduktion des Niobits mit Kohle ein Gemisch von Tantal und Niob erhalten. Jetzt hat er auch *Tantalsäure* allein red.; er gewann sie, indem er ein Gemenge von Kaliumfluotantalat und Kaliumfluoxyniobat mit W. kochte, wobei das Tantalat ungelöst bleibt. Die Reduktionsgleichung ist folgende: $Ta_2O_5 + 5 C = 2 Ta + 5 CO$. Es wurde etwas mehr Kohle genommen, als zur Reduktion nötig war, und hierbei ein spröder, glänzender Metallregulus erhalten, der härter als Glas war und 0,5 Proz. Kohlenstoff enthielt; D. = 12,79. Bei 5 Minuten langem Erhitzen der in Cylinder gepreßten und im Perrotofen vorgewärmten Mischung mit 60 Volt und 800 Amp. im elektrischen Ofen ergab sich eine gesinterte Metallschwammasse und erst nach 10 Minuten langem Erwärmen ein Regulus, doch war mehr als die Hälfte Ta verdampft. Das fein pulverisierte Ta verbrennt in F_2 bei gewöhnlicher Temperatur zu Fluorür. Mit Cl_2 beginnt die Rk. erst bei 150°, es entsteht ein orangegelbes Chlorür. Br_2 wirkt erst bei Rotglut ein, J_2 nicht unter 600°. Ta hat sehr starke reduzierende Eigenschaften, seine Rkk. sind denen des Nb sehr ähnlich. *H. D.*

Fa. Fed. G. Eulert in La Paz, Bolivien. Laugeverfahren für Wismuterze. [D. R.-P. Nr. 130963] [2]). — Die Erze werden mit einer wäss. Lsg. von H_2SO_4, Salpeter und einer Cl-Verb. (NaCl) behandelt. *Gthr.*

E. Rupp und G. Schaumann. Die jodometrische Bestimmung von Wismut als Chromat [3]). — Mohr hat in seinem Buch „Chemisch-analytisches Titrierverfahren“ zur Bestimmung des Bi empfohlen, möglichst säurefreie Lsgg. mit $K_2Cr_2O_7$ in geringem Überschuß zu versetzen, das ausgefällte Wismutchromat mit heißem W. auszuwaschen, mittels bekannter Mengen Ammoniumeisenalaun in Lsg. zu bringen und den

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 434—438; Compt. rend. **134**, 211—215. — [2]) Patentbl. **23**, 876. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 362—365.

Überschuß des letzteren mit $KMnO_4$ zurückzutitrieren. Bei der Fällungs-Rk. entsteht aber Säure, die die quantitative Fällung verhindert. Vf. hat gefunden, daß K_2CrO_4 sich besser zur Fällung eignet:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 2\,K_2CrO_4 + H_2O = (BiO)_2Cr_2O_7 + 4\,KNO_3 + 2\,HNO_3$$
$$2\,K_2CrO_4 + 2\,HNO_3 = K_2Cr_2O_7 + 2\,KNO_3 + H_2O.$$

Man fügt die säurefreie Wismutlsg. unter Umrühren zu einer 5%igen K_2CrO_4-Lsg. von bekanntem Titer. Man setzt zu dem Fällungsgemisch das 4fache Vol. W. und filtriert. Man darf nicht erwärmen, weil das *Bismuthyldichromat* beim Kochen in das Salz $Bi_2O_3CrO_3$ übergeht. Das Filtrat wird mittels NH_3 auf Bi geprüft und wird dann mit Thiosulfat zurücktitriert. $^1/_{10}$ ccm n-Thiosulfatlsg. entsprechen 6,96 mg Bi. *H. D.*

A. W. Warwick und T. D. Kyle. Wismutbestimmung [1]). — Vff. berechnen, daß wegen des hohen Wismutpreises ein Fehler von 0,1 Proz. in der Erzanalyse schon an der Grenze des Erlaubten für die Industrie steht. Das Verfahren von Muir mit kleinen Abänderungen liefert in 40 Minuten eine Bestimmung von 0,1 Proz. Genauigkeit, mit einiger Sorgfalt mit einer solchen von 0,05 Proz. Man titriert mit einer nicht zu konz. $KMnO_4$-Lsg. Das fein zerkleinerte Erz wird in 5 bis 10 ccm konz. HNO_3 gelöst; 5 ccm HNO_3 und W. bis 100 ccm werden zugegeben, nachdem die Lsg. filtriert ist. Dazu kommen 5 g Ammoniumoxalat, und die Lsg. wird 5 Min. kräftig gekocht. Nach Absetzen des Niederschlages wird filtriert. Der Niederschlag wird mit etwas W. gekocht, wodurch sich basisches Oxalat bildet. Es wird so lange gekocht, bis das Filtrat neutral geworden ist. Auf das Oxalat kommen 3 bis 5 ccm HCl (1 : 1) und die Lsg. wird mit W. zu 250 ccm aufgefüllt. Die HCl wird mit NH_3 neutralisiert, die Fl. wieder mit wenig H_2SO_4 angesäuert und dann bei 70 bis 100° titriert. *H. D.*

O. Brunck. Die elektrolytische Bestimmung des Wismut [2]). — Vf. löst das Metall oder das Salz in so viel HNO_3, daß gerade das Ausfallen basischen Salzes vermieden wird. Ist H_2SO_4 zugegen, so braucht man dazu sehr viel HNO_3. Man darf aber die HNO_3 nicht zu stark wählen, weil sich das Metall dann in kleinen spröden Nadeln abscheidet, auch leicht Superoxyd an der Anode auftritt. Man elektrolysiert die fast zum Sieden erwärmte Fl. mit 2 Volt und läßt während der Elektrolyse abkühlen. Die Stromdichte richtet sich nach dem in 100 ccm Fl. vorhandenen Bi; sind bis zu 0,1 g vorhanden, so nimmt man 0,5 Amp., bei weniger als 0,05 g Bi nur 0,1 Amp. Nach 2 Stunden etwa, wenn die Abscheidung beendigt ist, zieht man die Elektroden, die mit der Stromquelle verbunden bleiben, heraus, taucht sie in W. und elektrolysiert kurze Zeit weiter. Die Methode gibt sehr gute Werte. Die gleichzeitige Abscheidung von Blei an der Anode läßt sich nicht durchführen, weil mit dem PbO_2 stets Wismutsuperoxyd ausfällt. Als Kathode dient ein Drahtnetzcylinder. *H. D.*

J. Aloy. Einwirkung von Wismutoxyd auf verschiedene Metalllösungen [3]). — Lebaigne [4]) hat vorgeschlagen, das verschiedene Verhalten von Bi_2O_3 gegen Lsg. der Salze verschiedener Metalle zur Metall-

---

[1]) Chem. News 85, 3. — [2]) Ber. 35, 1871—1873. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 136—137. — [4]) J. Pharm. Chim. [3] 39, 51.

trennung zu benutzen. Demnach sollen durch das Wismutoxyd die Salze von Ferri, Chrom und Al als Oxyde ausgefällt werden, während es auf Salze von Ferro, Co, Ni, Cu, Zn und Pb nicht einwirken soll. Vf. fand, daß das nicht richtig ist; Wismutoxyd fällt die meisten Metallsalze, teils als Oxyd, teils als basisches Salz. Zu einer quantitativen Trennung eignet es sich also nicht. *H. D.*

L. Vanino und O. Hauser. Über einige neue Verbindungen des Wismuttrichlorids und Wismuttrijodids [1]). — Vff. haben in Anlehnung an ihre früheren Arbeiten [2]) und an Versuche von Schiff [3]) Verbb. zwischen organischen Aminen mit $BiCl_3$ und BiJ_3 dargestellt. Dampft man die hellgelbe Lsg. von Wismutjodidpyridin mit verd. HCl ein, so entsteht *Wismuttrijodidpyridinchlorhydrat* $BiJ_3C_5H_5NHCl$; rubinrote Prismen, in W. zu einer sauer reagierenden Lsg. l. Wismutchloridpyridin wandelt sich durch mehrtägige Einw. von HJ-Lsg. (D. = 1,7) in *2-3-Wismutjodidpyridinjodhydrat* $2BiJ_3.3C_5H_5N.HJ$ um; tiefrote Kristalle, die durch HCl-Dampf nicht entfärbt werden, während das Wismutpyridinjodid sofort schwarz wird (BiJ_3-Bildung). Aus Wismutchinolinchlorid entsteht durch HJ das *Wismutjodidchinolinjodhydrat* $BiJ_3C_9H_7NHJ$; rote Kristalle, die sich in HJ und A. mit roter Farbe lösen; $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. zers. es, W. wirkt wenig ein. Dampft man das Chinolinchlorid mit konz. HBr ein, so entsteht das *Wismuttrijodidchinolinbromhydrat*, $BiJ_3C_9H_7NHBr$, in roten verfilzten Kristallen; gegen W. und $(NH_4)_2CO_3$ beständiger als das vorige. Läßt man eine Mischung von Bi_2O_3 mit Diäthylanilin in alkoholischer HCl-Lsg. verdunsten, so entstehen je nach der Zus. der Mischung verschiedene Stoffe. 1 Tl. Bi_2O_3 auf 2 Tle. $N(C_2H_5)_2C_6H_5$ geben dabei *1-2-Wismutdiäthylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3\,2C_6H_5N(C_2H_5)_2.HCl$, farblose harte Kristalle, werden von W. langsam zu BiOCl zers. Nimmt man 6 Tle. des Anilins statt 2, so erhält man Kristalle von *1-3-Wismutdiäthylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3.3C_6H_5N(C_2H_5)_2.HCl$. Dimethylanilin bildet aber stets nur denselben Stoff, *1-2-Wismutdimethylanilinchlorhydrat*, $BiCl_3.2C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$. *H. D.*

C. Montemartini. Über die Verbindungen der Wismutsalze mit organischen Basen. II. Mitteilung [4]). — Vf. zeigt, daß das von Hauser und Vanino [5]) gewonnene *Wismutchloridpyridin* mit dem vom Vf. gewonnenen [6]) nicht identisch ist. Vf. konnte nach der Vorschrift von Hauser und Vanino in Acetonlsg. eine Verbindung der Zus. $2BiCl_3\,3C_5H_5N$ nicht erhalten, während die Chinolinverbb. $BiCl_3C_9H_7N$ und $BiBr_3C_9H_7N$ sich darstellen ließen. In Ä.-Lsgg. entstanden auch hier kompliziertere komplexe Verbb., die Acetonlsg. ist also zur Darst. solcher Wismutverbb. vorzuziehen. *H. D.*

F. B. Allan. Die Sulfate des Wismuts [7]). — Saures Wismutsulfat wurde mit H_2SO_4 verschiedener Konz. behandelt. Es ist mit H_2SO_4-Lsg. von 51,4 Proz. ab aufwärts im Gleichgewicht; mit Säure von 5,4 bis 51,4 Proz. ist das Salz $2Bi_2O_3\,4SO_3\,5H_2O$ und mit Säure unter

---

[1]) Ber. 35, 663—666. — [2]) Ber. 33, 2271; 34, 416; JB. f. 1901, S. 300—302. — [3]) Ber. 34, 804; JB. f. 1901, S. 301. — [4]) Gazz. chim. ital. 32, II, 178—181. — [5]) Ber. 34, 416; JB. f. 1901, S. 300. — [6]) Gazz. chim. ital. 30, II, 493. — [7]) Amer. Chem. J. 27, 284.

5,4 Proz. das Salz $Bi_2O_3SO_3$ im Gleichgewicht. Letzteres wird durch W. von 50° nicht angegriffen. Das von Adie beschriebene Wismutsulfat $5Bi_2O_3\,11SO_3\,17H_2O$ konnte Vf. nicht erhalten. *H. D.*

G. M. Rutten, mitgeteilt von J. M. van Bemmelen. Das System Wismutoxyd, Salpetersäure und Wasser[1]. — Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht über alle Arbeiten, die sich mit dem System $Bi_2O_3 + HNO_3 + H_2O$ beschäftigt haben. Es ist nötig, zur Feststellung der wirklichen Verbb. zwischen diesen Stoffen die Phasenlehre zugrunde zu legen. Für seine Versuche schüttelte Vf. das Gemisch 5 Stunden lang im Wasserbade, dessen Temperatur auf $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten wurde. Darauf wurden die festen Bodenkörper mikroskopisch und chemisch untersucht; die Lsgg. wurden zur Fällung des Bi_2O_3 mit genau bekannten Mengen KOH versetzt; das Bi_2O_3 wurde gewogen, das Filtrat wurde mit H_2SO_4 zurücktitriert, um daraus die HNO_3 zu bestimmen. Die in saurer Lsg. entstehenden Bodenkörper lassen sich von der Mutterlauge nicht trennen; sie wurden nach der Methode von Schreinemaker analysiert. Von dem *neutralen Salz* der Zus. $Bi_2O_3\,3N_2O_5$ gibt es 3 Hydrate, mit 3, 4 und $10H_2O$. Ersteres entsteht aus dem letzten oder aus Bi_2O_3 durch Einw. wasserfreier HNO_3; es kristallisiert regulär, eine Ausnahme gegenüber allen anderen. Das 4-Hydrat erhält man durch Erhitzen des 10-Hydrats auf 75,5° oder durch Hinzufügen von dem 3-Hydrat und mehrstündiges Schütteln bei 72°. Das 10-Hydrat zersetzt sich bei 75,5° ohne zu schmelzen in ein basisches Salz und eine Lsg. Die vom Vf. nachgewiesenen basischen Wismutnitrate sind sehr zahlreich. Das Salz $Bi_2O_3\,2{\cdot}N_2O_5\,2H_2O$ entsteht, wenn man das neutrale 10-Hydrat bei 75,5° zers. und das neutrale 3-Hydrat hinzufügt. (Wir bezeichnen im folgenden, dem Vf. folgend, die 3 Hydrate mit S_3, S_4, und S_{10}, die basischen Salze mit *B* 1, 2, 3, *B* 2, 3, 4, usw., worin die erste Zahl die Anzahl Moll. Bi_2O_3, die zweite die Anzahl Moll. N_2O_5 und die dritte die Moll. H_2O in dem Salz angibt; das obige basische Salz würde also *B* 1, 2, 2, zu schreiben sein, das Salz $10Bi_2O_3\,9N_2O_4\,7H_2O$ wäre *B* 10, 9, 7, usf.) *B* 1, 1, 2 ist das erste Zersetzungsprod. von S_{10} durch viel W. bei Zimmertemperatur und bildet perlmutterglänzende Schuppen; seine wäss. Lsg. ist unbeständig. *B* 1, 1, 1 entsteht aus *B* 1, 1, 2, wenn dieses sich in Berührung mit seiner gesättigten Lsg. zers.; leichter gewinnt man es aus S_{10} durch Erwärmen mit W.; es bildet monokline Kristalle (Auslöschungswinkel 10 bis 15°) oder hexagonale Prismen, je nach der Darstellungsart. *B* 6, 5, 8 fällt aus wäss. Lsgg. von *B* 1, 1, 2 nach längerem Stehen aus; rhombische Kristalle, Auslöschungswinkel 90°; auch aus S_{10} beim Erwärmen mit viel W. *B* 10, 9, 7 aus S_{10} beim Erwärmen mit 10 Tln. W. bei 70°; kristallisiert wie das vorige. *B* 2, 1, 1 entsteht durch Kochen von allen Salzen als Endprod. Die anderweitig beschriebenen Salze *B* 5, 4, 9, *B* 4, 3, 9, *B* 5, 3, 8 und *B* 5, 3, 6 konnte Vf. nicht wiederfinden. Er hat selber in einer früheren Arbeit[2] noch die Salze *B* 6, 5, 9 (Magisterium Bismuthi) und *B* 9, 10, 7 gefunden. Der Wasserverlust von S_{10} und *B* 1, 1, 2 ist eine kontinuierliche Funktion des Wasserdampfdruckes. Vf. gibt eine stereo-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 342—405. — [2]) Verh. kgl. Akad. der Wiss. Amst. 1906, S. 196.

metrische Figur, die die gesamten untersuchten Gleichgewichte darstellt. Aus der Gestalt der Gleichgewichtsfläche der Figur lassen sich zahlreiche Schlüsse auf die verschiedenen Rkk. ziehen, die je nach Konz. und Temperatur zwischen den 3 verschiedenen Stoffen eintreten müssen; die Kristallformen der Salze sind auf Tafeln abgebildet. *H. D.*

Kohlenstoff.

Dr. Wilhelm Majert in Grünau bei Berlin. Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Kohlenstoff. [D. R.-P. Nr. 126670][1]). — *Kohle* wird mit konz. H_2SO_4, erforderlichenfalls unter Zusatz von O-Überträgern, wie $HgSO_4$, erhitzt, bis unter Entwickelung von SO_2 und CO_2 der gewünschte Feinheitsgrad der Kohle erreicht ist. *Gthr.*

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert u. Co. in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem Kohlenstoff. [D. R.-P. Nr. 132836][2]). — Man erhitzt *Acetylen* unter Zusatz eines Halogensubstitutionsprod. der Kohlenwasserstoffe, oder ein Carbid der Erdalkalien wird glühend mit den genannten Halogensubstitutionsprodd. in Rk. gebracht. Neben *Ruß* entstehen *Halogenwasserstoffsäuren* bzw. deren Salze. *Gthr.*

Gottfried Wegelin in Kalscheuren. Verfahren zur Darstellung von Ruß. [D. R.-P. Nr. 127467][3]). — Die bei der Dest. des *Teers* sich verflüchtigenden *Kohlenwasserstoffe* werden ohne vorgängige Kondensation direkt mit Luft vermischt und zu *Ruß* verbrannt. *Gthr.*

Kölner Rußfabriken, Aktiengesellschaft in Köln. Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Teer. [D. R.-P. Nr. 133270][4]). — Der bei seinem Eintritt in einen drehbaren Cylinder entzündete *Teer* wird während der zum Durchlaufen des Cylinders erforderlichen Zeit zum Teil zu *Ruß* verbrannt, während der nicht verbrannte Teer abfließt. *Gthr.*

Alphons Custodis in Düsseldorf. Verfahren, schlecht backende Kohlen, insbesondere Braunkohlen, verkokungsfähiger zu machen. [D. R.-P. Nr. 126329][5]). — Die Kohlen werden mit dem beim Eisenhüttenprozeß sich ergebenden *Gußstaub* oder dergl. *metallischen Abfällen* vermischt. Das Eisen bildet beim Schmelzen in den Koksöfen in dem Koks ein feines Gerippe, welches dessen Druckfestigkeit erhöht. *Gthr.*

Gebr. Douglas in Strehla a. E. Verfahren zur Herstellung von gegen chemische Agenzien widerstandsfähigen dampfdichten Apparaten. [D. R.-P. Nr. 125455][6]). — Gemische aus gepulvertem Kohlenstoff und C-haltigen Bindemitteln, wie Teer, Harz, Pech u. dergl., werden geformt und unter Luftabschluß möglichst hoch erhitzt. Die so erhaltenen Formstücke werden zu App. mittels eines Kittes verbunden, der beim Glühen nur Kohle hinterläßt. *Gthr.*

J. F. Hoffmann. Zur Theorie der Steinkohlenbildung[7]). — In den vier Abschnitten: 1. „die Wärmegleichungen der Kohleabscheidung

---

[1]) Patentbl. 23, 207. — [2]) Daselbst, S. 1214. — [3]) Daselbst, S. 363. — [4]) Daselbst, S. 1332. — [5]) Daselbst, S. 3. — [6]) Daselbst. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 821—831.

aus Kohlehydraten und einige Folgerungen"; 2. „die gegenwärtigen Ansichten bezüglich der Steinkohlenbildung, Gründe für ihre Unzulänglichkeit, weitere Gründe für die Mitwirkung hoher Temperaturen"; 3. „die Selbsterwärmung und die Selbstentzündung organisierter Massen"; 4. „geologische Gründe für die Mitwirkung hoher Temperaturen bei der Steinkohlenbildung, wahrscheinlicher Verlauf der Kohlenbildung in einzelnen Fällen, Folgerungen" erörtert Vf. eingehend diejenigen von ihm übersichtlich zusammengestellten Tatsachen, die für die Erklärung der Steinkohlenbildung in Frage kommen. Auf Grund seiner Ausführungen kommt er zu dem Schluß, daß eine befriedigende Erklärung der Steinkohlenbildung bis jetzt nicht gegeben werden kann. Jedenfalls aber sind die Vorgänge der Selbsterwärmung und Selbstentzündung bei der Steinkohlenbildung von großer Bedeutung gewesen. *Lg.*

F. Kretschmer. Die Entstehung der Graphitlagerstätten [1]). — Auf Grund der geologischen Verhältnisse der Graphitlagerstätten ist anzunehmen, daß Graphit organischen Ursprungs ist und das Endprod. eines Umwandlungsprozesses darstellt, den Kohle durch den Druck auflastender Gesteinsmassen oder durch Tangentialschub bei tektonischen Vorgängen erfuhr. Die in der Nähe der meisten Graphitlagerstätten vorhandenen Eruptivgesteine können durch ihre Wärmezufuhr den Graphitisierungsprozeß gefördert haben, dagegen ist die Mitwirkung gasförmiger Exhalationen nicht anzunehmen. Die durchschnittliche prozentuale Zus. — berechnet aus zahlreichen Analysen — des Handelsgraphits ist folgende:

	Mariinskoi	Passau	Böhmen	Ceylon	Steiermark	Mähren
C	38,91	42,67	43,90	62,5	73,30	53,0
Flüchtige Stoffe . .	1,77	3,49	2,60	5,0	1,63	3,0
Asche	59,32	53,98	53,50	32,5	25,07	44,0

Das beste Material für die Bleistiftfabrikation liefern jetzt die Gruben von Schwarzbach (Böhmen). Zur Schmelztiegelfabrikation dient neben dem Passauer Graphit der von Ceylon, während Ticonderogagraphit das beste Schmiermaterial gibt. *Lg.*

Francis J. Fitzgerald. Die Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Graphit [2]). — Nach einer Besprechung der Untersuchungen von Despretz, Berthelot und Moissan geht Vf. näher auf die Patente Achesons ein. Bei der Herstellung von Carborundum hatte dieser den elektrischen Ofen mit einem Gemisch von Sand und Koks gefüllt; zur Verbindung der Kohlenelektroden diente ein Kern von Koksstückchen. Dieser Kern sowie die ihn umgebenden Koksstückchen gingen in Graphit über, das seinerseits von Carborundum umgeben war. Die Bildung von Graphit erfolgt, wie weiter festgestellt wurde, schneller durch Zers. von Carbiden als durch Umwandlung von Kohle. Ein Zu-

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 50, 455—458, 473—476; Ref. Chem. Centr. 73, II, 910—911. — [2]) J. Frankl. Inst. 154, 321—348; vgl. auch JB. f. 1901, S. 306.

satz von SiO_2, Tonerde, Ton, Fe_2O_3, MgO und CaO beschleunigt diesen Prozeß wesentlich infolge intermediärer Bildung von Carbiden. Der Aschengehalt des Anthracits — etwa 6 Proz. — genügt bereits, um dieses Material schnell und vollständig in Graphit überzuführen. Bei Verwendung sehr aschearmen Materials entsteht ein harter, zum Schreiben nicht verwendbarer Graphit, während ein aschereiches Ausgangsmaterial einen weichen, gut brauchbaren Graphit liefert. Infolge Verflüchtigung sinkt der Gehalt des Ausgangsmaterials an Asche bei der Überführung in Graphit erheblich. Vf. bespricht im Anschluß hieran die Patente von Castner, sowie von Rudolph und Härden. *Lg.*

Otto Mühlhäuser. Zur Geschichte der Entdeckung des künstlichen Graphits[1]). — Aus Anlaß einer Abhandlung von F. J. Fitzgerald[2]) führt Vf. einige Tatsachen an, aus denen hervorgeht, daß die Priorität der Entdeckung der Bildung des Graphits und der Erklärung des Entstehens desselben aus Siliciumcarbid ihm zukommt. *Lg.*

Ed. Donath und B. M. Margosches. Beitrag zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten[3]). — In der Abhandlung wird über das vorläufige Ergebnis von Untersuchungen über das chemische Verhalten der technisch verwendeten Kohlenstoff- und Kohlenarten berichtet. Beim *Behandeln mit siedender konz. HNO_3* werden Steinkohle, Braunkohle, Anthracit, Holzkohle, Zuckerkohle und Ruß verschiedener Provenienz mehr oder minder leicht angegriffen, wobei eine granat- bis braunrote Lsg. entsteht. Der ungelöst bleibende Rückstand verhält sich je nach der Abstammung gegen Alkalien verschieden. Auf Zusatz von NH_3 werden die granat- bis braunroten Lsgg. meist dunkler gefärbt und liefern mit $CaCl_2$ und mit Bleiacetat flockige, meist dunkelbraune Niederschläge. Koke, Retortenkohle sowie natürliche und künstliche Graphite geben beim Kochen mit konz. HNO_3 keine Färbung. Beim *Kochen mit einem Gemisch von konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4* lösen sich vollständig auf: Holzkohle, Zuckerkohle, Ruß und Naphtalin, Anthracit, Retortenkohle, Steinkohle, Koks, Petrolkoks und Graphite verschiedener Herkunft. Die Dauer der Behandlung ist bei Kohlen am geringsten, bei Koken am größten. Die dazwischen liegenden Graphite verhielten sich nach ihrer Abstammung verschieden; böhmischer und mährischer Graphit war viel weniger widerstandsfähig wie Ceylon-Graphit. Wird Braun- oder Steinkohle mit *konz. Kalilauge unter Zusatz von gepulvertem $KMnO_4$* gekocht, bis keine Reduktion mehr eintritt, so ist in dem Reaktionsgemisch in reichlicher Menge Oxalsäure enthalten. Holzkohle und Anthracit geben nur geringe Mengen dieses Körpers, Koke verhalten sich verschieden. Je höher die Temperatur war, bei der sie hergestellt wurden, desto geringere Mengen Oxalsäure ergeben sie. Graphit liefert keine Oxalsäure. Zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten ist neben den bekannten Rkk.: Graphitsäurebildung nach Brodie, die Luziesche Rk., die Aufblähungserscheinungen nach dem Befeuchten mit rauchender HNO_3 noch verwendbar das Verhalten gegen *bromierte Lauge*, gegen *schmelzendes Natriumsulfat*, gegen *konz. Schwefelsäure* sowie das Verhalten beim *Erhitzen unter Luftabschluß*. Ruß, der durch

[1]) Chemikerzeit. 26, 336. — [2]) Vgl. das vorige Referat. — [3]) Chem. Ind. 25, 226—231.

unvollständige Verbrennung von gewissen Teerfraktionen oder von Rohnaphtalin hergestellt wird, läßt sich durch seinen Gehalt an Substanzen von öl- oder teerartigem Charakter, die durch Petroleumäther ausgezogen werden können, neben Graphit, Holzkohle oder Kokspulver deutlich nachweisen. *Lg.*

A. Ludwig. Die Schmelzung der Kohle [1]). — Bekanntlich verflüchtigt sich ein Kohlefaden beim Durchleiten eines genügend starken elektrischen Stromes, ohne zu schmelzen; es ist aber anzunehmen, daß es eine Temperatur gibt, bei der sich C unter Druck schmelzen läßt, und daß geschmolzener C beim Abkühlen unter Druck in Diamant übergeführt werden kann. Die Umwandlung des C in Diamant ließ sich durch Messung seines elektrischen Widerstandes verfolgen, da Diamant, ebenso wie alle durchsichtigen elementaren Körper, ein Nichtleiter der Elektrizität ist. Die Versuche wurden derart angestellt, daß ein bis zu 18 Amp. pro 1 qmm starker Strom durch dünne Kohlestäbchen geleitet wurde, die unter einem Druck von 1500 bis 3000 atm. mit H umgeben waren. Es zeigte sich, daß die Kohle zuerst in Graphit und dann in Diamant übergeht. Dieser ist beim Abkühlen bis zu etwa Rotglut beständig, wandelt sich aber dann wieder in Graphit um, der eine andere Kristallform besitzt als der gewöhnliche. Es gibt demnach verschiedene Entstehungsformen des Graphits. Durch plötzliche Abkühlung läßt sich verhindern, daß die nichtleitende Form — Diamant — in die leitende Form — Graphit — übergeht. Dies gelang dadurch, daß W. unter einem Druck von 2200 atm. auf die geschmolzene Masse gedrückt wurde. Vf. erhielt so zahlreiche vollständig durchsichtige glänzende Diamantkriställchen. Er gibt eine genauere Beschreibung seines App. und führt noch näher aus, daß die natürlichen Diamanten wahrscheinlich auf analoge Art entstanden sind wie die bei seinen Versuchen hergestellten. *Lg.*

A. Hoyermann. Über künstliche Diamanten [2]). — Vf. wiederholte die Versuche Moissans unter Anwendung des Goldschmidtschen Verfahrens, indem er Fe_2O_3 mit der äquivalenten Menge Al bei Ggw. von Kohlenstoff aufeinander einwirken ließ und das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Rk. durch Eintauchen in kaltes W. plötzlich abkühlte. Zur Befreiung von Fe, Kohle und Graphit wurde der entstandene Regulus mit verschiedenen Reagenzien behandelt, wobei ein geringer Rückstand hinterblieb, aus dem die spez. schwersten Tle. mit Bromoform und Methylenjodid abgetrennt wurden. Der in dem letzteren untersinkende Teil bestand aus relativ großen, wenig glänzenden Diamanten von unregelmäßiger Gestalt. Auffallend war das gänzliche Fehlen von schwarzen Diamanten, wie sie Moissan bei seinen Versuchen beobachtete. Bei Anwendung eines Gemisches von Eisen- und Lithiumoxyd mit Al und C wurden einige gut kristallisierte Diamanten erhalten. Weitere Versuche mit Ba-, Mn- und Ca-Eisenlegierungen gaben keine positiven Resultate. Nur die Ag- und Ti-Legierungen enthielten Diamanten. Letztere zeichnen sich durch ihr Feuer aus; Vf. vermutet daher, daß das Feuer mancher natürlicher Diamanten auf einen geringen Ti-Gehalt zurückzuführen sei. Dadurch, daß man ein mit C

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 273—281. — [2]) Chemikerzeit. 26, 481—483.

gesättigtes Metall bei hoher Temperatur und unter hohem Druck lange flüssig oder breiig erhält, glaubt Vf. größere gebrauchsfähige Diamanten herstellen zu können. *Lg.*

A. Ludwig. Bildungsweisen des Diamanten[1]. — Vf. geht nochmals[2] auf Moissans Ansicht über die Entstehung von Diamanten ein. Dieser nimmt an, daß größere Diamanten nur bei höherer Temperatur unter lang anhaltendem Druck erhalten werden können. Moissan sowohl wie Hoyermann[3] haben den Zweck der Abkühlung nur zum Tl. richtig erkannt. *Lg.*

R. v. Hasslinger. Über die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silikatschmelzen[4]. — Bezüglich der Entstehung natürlicher Diamanten nimmt Lewis an, daß empordrängendes Eruptivmagma beim Durchbrechen von Schichten bituminösen Schiefers Bruchstücke von diesem eingeschlossen und deren Kohlenstoff aufgelöst habe; dieser sei beim Abkühlen als Diamant erstarrt. Cohen nimmt an, daß das Magma selbst kohleführend gewesen sei. Vf. unternahm den Versuch, diese Annahme experimentell durch Herstellung von Diamanten aus Silikatschmelzen zu stützen. Eine Diamanten führende Breccie zeigte die folgende Zus.: SiO_2 40,3, Al_2O_3 9,5, K_2O 0,9, Na_2O 4,9, Fe_2O_3 7,3, MgO 21,1, CaO 3,5, Glühverlust 13,0. Da diese Mischung jedoch zu schwer schmelzbar war, so wurde das Goldschmidtsche Thermitverfahren angewandt und an Stelle des MgO und Al_2O_3 der vorstehenden Mischung äquivalente Mengen von Mg- und Al-Pulver verwendet. Dieser Mischung wurden 1 bis 2 Proz. Kohlenstoff in Form von feingeschlämmten Graphit zugesetzt. Nach dem Aufschließen der Schmelze mit NH_4F und H_2SO_4 wurden wasserhelle Oktaëder von 0,05 mm Größe erhalten, die sich als Diamanten erwiesen. Damit ist im Gegensatz zu der Annahme Ludwigs[5] erwiesen, daß Diamanten auch bei ganz allmählicher Erstarrung der als Lösungsmittel für den Kohlenstoff dienenden Masse entstehen können. *Lg.*

J. H. Gladstone. Über fluoreszierende und phosphoreszierende Diamanten[6]. — Unter einer Reihe von Schmuckdiamanten, die Vf. prüfte, zeigten bei Beleuchtung durch Sonnenstrahlen nur 2 Exemplare starke Fluorescenzerscheinungen, die besonders deutlich sind, wenn die Diamanten violetten und ultravioletten Strahlen ausgesetzt werden. Da die meisten und zwar die Diamanten vom reinsten Wasser diese Erscheinung nicht zeigten, so liegt die Annahme nahe, daß die Fluorescenz durch eine Verunreinigung bedingt wird. Ins Dunkle gebracht, phosphoreszierten die beiden Diamanten einige Stunden lang; setzte man sie längere Zeit den Sonnenstrahlen aus, so verlor sich die Fähigkeit zu phosphoreszieren; diese kehrte jedoch bei längerem Liegenlassen im Dunklen wieder. Eine Verschiedenheit im Verhalten gegen X-Strahlen zeigten die fluoreszierenden und die nicht fluoreszierenden Diamanten nicht. *Lg.*

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 677—680. — [2]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [3]) Vgl. voriges Referat. — [4]) Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 619—624; Monatsh. Chem. **23**, 817—822. — [5]) Vgl. vorstehende Referate. — [6]) Chem. News **86**, 176.

Otto Rosenheim. Einige Beobachtungen über die Fluorescenz und Phosphorescenz der Diamanten und ihr Einfluß auf die photographische Platte [1]. — Vf. bestätigt die von W. Marckwald [2] gemachte Beobachtung, daß Diamanten der verschiedensten Herkunft unter dem Einfluß von radioaktivem Wismut — Polonium — sämtlich Phosphorescenzerscheinungen zeigen und an dieser Eigenschaft von Nachahmungen sowie anderen Edelsteinen, wie Rubin, Smaragd, Topas u. a. unterschieden werden können. Die sog. schwarzen Diamanten oder Carbonados werden durch Polonium nicht beeinflußt. Die von den Diamanten ausgehenden Strahlen wirken auf die photographische Platte ein und unterscheiden sich von den Poloniumstrahlen selbst durch ihre Fähigkeit, gewisse Media zu durchdringen. Unter einer größeren Anzahl von Diamanten zeigten 3 die Fähigkeit zu phosphoreszieren, nachdem sie dem Mg-Lichte ausgesetzt waren. Eine Wirkung dieser Strahlen auf die photographische Platte findet nicht statt. *Lg.*

Henri Moissan. Über die Entflammungstemperatur der drei Kohlenstoffmodifikationen im Sauerstoff [3]. — Die Substanz wurde in einem Porzellanrohr mit Glasenden erhitzt und das entweichende Gas in Barytlsg. eingeleitet. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement. Beim Erhitzen von Diamanten auf 720° zeigte sich bereits eine deutliche Trübung der Barytlsg., bei 800 bis 850° verbrannten sie unter Flammenerscheinung. Bei zwei künstlich hergestellten Graphiten trat die erste Entw. von CO_2 bei einer Temperatur von 510 bzw. 570° auf, die Entflammungstemperatur lag bei beiden bei 690°. Sorgfältig gereinigte Holzkohle, die von absorbierten Gasen befreit worden war, zeigte bei 230° eine Bildung von CO_2, bei 345° entzündete sie sich. Beim Erhitzen von amorpher Kohle mit O im geschlossenen Rohre auf 104 bis 110° setzten sich in 200 Stunden 10 Proz. des O_2 zu CO_2 um, beim Erhitzen auf 198° verschwand die Hälfte des O_2 innerhalb 24 Stunden. *Lg.*

P. E. Berthelot. Über die Umwandlung des Diamanten in schwarze Kohle während seiner Oxydation und über die isomeren Veränderungen während der Zersetzungen und Vereinigungen [4]. — Aus Anlaß der von Moissan mitgeteilten Versuche [5] weist Vf. darauf hin, daß schon Lavoisier bei der Verbrennung von Diamanten einen schwarzen Überzug von Kohle beobachtet hat. Er selbst hat bei seinen Bestimmungen der Verbrennungswärme dieselben Beobachtungen gemacht. Bei diesen Bestimmungen wurden Diamanten in reinem, trockenem O_2 unvollständig verbrannt. Die so entstehende Kohle ist als Prod. einer im Augenblick der Verbrennung erfolgenden isomeren Umlagerung anzusehen. Ein analoges Verhalten zeigen verschiedene Kohlenstoffmodifikationen bei der Oxydation auf nassem Wege. *Lg.*

George Auchy. Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung [6]. — Die vom Vf. empfohlene Arbeitsweise stellt eine Modifikation des von Shimer [7] angegebenen Verfahrens dar und betrifft die Bestimmung

---

[1] Chem. News 86, 247. — [2] Chemikerzeit. 26, 895—896. — [3] Compt. rend. 135, 921—928. — [4] Daselbst, S. 1018—1020. — [5] Vgl. vorstehendes Referat. — [6] Amer. Chem. Soc. J. 24, 1206—1210. — [7] Vgl. JB. f. 1901, S. 308.

von C im Eisen. Der bei Behandlung der Probe mit $CuCl_2$-Lsg. zurückgebliebene Kohlenstoff wird samt dem verwendeten Asbestfilter in einen Shimerschen Tiegel gebracht, vollständig getrocknet und bis an den Tiegelrand mit einer Schicht von trockenem, gepulvertem CuO bedeckt. Der Tiegel wird unter Durchleiten eines O_2-Stromes 10 Minuten lang mit der Gebläseflamme erhitzt. Als Vorlage dient, wie gewöhnlich, ein Kaliabsorptionsrohr. *Lg.*

G. v. Knorre. Über die Bestimmung von Kohlenstoff bei Gegenwart von Osmium[1]. — Vf. hatte aus Anlaß eines Gutachtens die Aufgabe zu lösen, in Kohlenfäden, die mit einer Osmiumschicht überzogen waren, den C-Gehalt quantitativ zu bestimmen. Wird Os bei Ggw. von C im O_2-Strome in einer rotglühenden Verbrennungsröhre erhitzt, so verbrennt zunächst C zu CO_2 und sodann Os zu Osmiumtetroxyd OsO_4. Durch direkte Absorption des CO_2 im Kaliapp. läßt sich aber C nicht bestimmen, da die Lauge auch dann noch OsO_4 aufnimmt, wenn man durch lange, abgekühlte Röhren das bei gewöhnlicher Temperatur feste OsO_4 zu verdichten versucht. Durch Vorschaltung einer mit angesäuerter $FeSO_4$-Lsg. beschickten Vorlage läßt sich jedoch leicht alles OsO_4 zurückhalten. Da nach Beendigung der Verbrennung die Fl. in der Vorlage zur Vertreibung der CO_2 zum Sieden erhitzt werden muß, so ist die Vorlage mit einem Rückflußkühler zu versehen. Dieser ist mit einem längeren $CaCl_2$-Rohr verbunden, um CO_2 vor dem Eintritt in den Kaliapp. zu trocknen. Bei keiner der ausgeführten Bestimmungen konnten im Kaliapp. auch nur Spuren von OsO_4 nachgewiesen werden. Durch nachstehendes Verfahren können selbst die geringsten Mengen von Os oder niederen Oxyden des Os erkannt werden: Man erhitzt die zu prüfende Substanz mit Chromsäure und konz. H_2SO_4 in einem trockenen Reagenzglase. Bei Ggw. von Os tritt sofort der intensive und charakteristische Geruch des OsO_4 auf. Bei Verwendung der sonst gebräuchlichen HNO_3 geben die entstehenden Stickoxyde leicht zu Täuschungen Anlaß. *Lg.*

Walther Hempel. Zur kalorimetrischen Untersuchung der Brennmaterialien[2]. — Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von G. Lunge, daß die vom Vf. empfohlene kalorimetrische Bombe, die infolge einfacherer Ausführung billiger ist als die Mahlersche, nach wenigen Versuchen unbrauchbar sei. Wie er durch Versuche mit einer mehr als 500 mal benutzten Bombe festgestellt hat, sind solche Bomben noch durchaus brauchbar; es können selbst noch titrimetrische Bestimmungen der bei der Verbrennung gebildeten H_2SO_4 darin vorgenommen werden. Vf. hat auch den Krökerschen Vorschlag, mit der Verbrennung eine Wasserbestimmung zu verbinden, experimentell geprüft und gefunden, daß beim Austreiben des W. durch Einstellen der Bombe in ein auf 110° erhitztes Ölbad ein erheblicher Tl. der H_2SO_4 verflüchtigt wird. Trotzdem erhält man in vielen Fällen richtige Werte, da die mit übergegangene H_2SO_4, die als W. gewogen wird, diejenige Menge des W. annähernd ausgleicht, die die in der Bombe zurückbleibende H_2SO_4 festhält. Im allgemeinen empfiehlt es sich jedoch nicht, in dieser Weise die Bestimmung des W. vorzunehmen. *Lg.*

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 15, 393—395. — [2] Daselbst, S. 422—423.

Charles W. Stoddart. Schwefelbestimmung in Kohlen[1]). — Die besten Werte bei der Ermittelung des S-Gehaltes der Kohle erhält man durch die Verbrennungsmethode mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe, wie Vf. durch eine vergleichende Untersuchung der üblichen S-Bestimmungen feststellte. Man arbeitet mit einem O_2-Überdruck von 25 atm. Um das bei der Verbrennung etwa entstandene SO_2 in SO_3 überzuführen, wird an die Bombe ein mit HCl und Bromwasser gefülltes Absorptionsrohr geschaltet und ein langsamer Strom von O_2 hindurchgeleitet. Der beim Abfiltrieren des Bombeninhalts hinterbleibende unlösliche Rückstand wird mit $KNaCO_3$ aufgeschlossen und in der Schmelze sowohl wie in dem vorher erhaltenen Filtrate H_2SO_4 durch Überführung in $BaSO_4$ wie üblich bestimmt. Von den übrigen Methoden gab die von Eschka befriedigende Werte. Es empfiehlt sich jedoch, vor Fällung des $BaSO_4$ die Kieselsäure zur Abscheidung zu bringen. *Lg.*

A. Alessi. Bestimmung des Schwefels in festen Brennstoffen[2]). — Vf. hat das von Sauer[3]) angegebene Verfahren modifiziert. Es läßt sich mit Hilfe des von ihm abgeänderten App. neben der Bestimmung des S eine solche der Asche gleichzeitig ausführen. *Lg.*

A. Rössing. Zur Bestimmung des Schwefelcalciums in der Knochenkohle[4]). — Die gebräuchliche Methode der Bestimmung von CaS in Knochenkohle — Oxydation des CaS durch $KClO_3 + HCl$ zu $CaSO_4$ und Überführung in $BaSO_4$ — liefert gute Resultate, wenn der Gehalt der Kohle an CaS gering ist. Sind jedoch größere Mengen davon vorhanden, so läßt sich weder durch $KClO_3 + HCl$ noch durch Br + HCl sämtliches CaS in $CaSO_4$ überführen, da H_2S entweicht. Vf. schlägt daher vor, die Säure auszuschließen und die Oxydation mit Brom in alkalischer Lsg. vorzunehmen. Nach beendeter Oxydation wird mit HCl angesäuert und die Überführung von H_2SO_4 in $BaSO_4$, wie üblich, bewirkt. *Lg.*

N. S. Kurnakow. Die Zusammensetzung des Knallgases aus dem Donetzschen Steinkohlengebiet[5]). — Im Jahre 1888 wurden im Petersburger Universitätslaboratorium Knallgasproben aus den Makejewschen Steinkohlengruben untersucht und unter den Bestandteilen, außer CH_4 und CO_2, H_2 festgestellt. Vf. zeigt, daß die Analysenergebnisse falsch berechnet wurden und daß die wahre Zus. der damals untersuchten Gase war:

	Probe I Proz.	Probe II Proz.
CH_4	20,8	13,6
CO_2	3,2	2,7
O + N	76,5	83,2

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 852—864. — [2]) Sep.-Abdr.; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1524. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 12, 178; JB. f. 1873, S. 1090. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 610—614. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 654—659.

Jetzt untersuchte Vf. drei weitere Gasproben und fand:

	CO_2 Proz.	CH_4 Proz.	O Proz.	N Proz.
1. Gas aus den Makejewschen Gruben, Tiefe 60 Faden . . .	1,04	64,91	3,60	30,45
2. Gas aus den Rykowskyschen Gruben, Schacht Nr. 10 . . .	0,29	51,96	8,09	39,66
3. Gas aus denselben Gruben (nach der Explosion im Jahre 1891)	0,57	61,08	3,81	34,5

Je tiefer die Gasprobe entnommen ist, desto größer der Methangehalt. So war die Zus. des Gases vom Schacht „Iwan" der Makejewschen Gruben in einer Tiefe von 200 m: CO_2 = 0,15 Proz.; CH_4 = 96,48 Proz.; O + N = 3,37 Proz. In anderen Proben wurde 98,2 bis 99,9 Proz. Methan gefunden. Der Hauptbestandteil dieser Knallgasgemische ist also das Methan, H_2 und Kohlenwasserstoffe mit höherem Mol.-Gew. kommen dagegen, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen vor. *Lw.*

K. W. Charitschkow. Über die Analyse des brennbaren Gases, welches sich im Kaspischen Meere bei der Bucht von Baku entwickelt[1]). — Die Untersuchung dieses Gases ergab, daß es zum größten Tl. aus Methan (95,17 bis 96,28 Proz.) besteht und eine geringe Menge von N (3,72 bis 4,83 Proz.) enthält. *Lw.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Neue Synthesen des Methans[2]). — CO (1 Vol.) und H (3 Vol.) setzen sich beim Überleiten über reduziertes Ni, das auf 250° erhitzt ist, glatt zu CH_4 und H_2O um. Bei einer Temperatur von 230 bis 300° liefert ein Gemisch von CO_2 und H bei Ggw. von reduziertem Ni ebenfalls ausschließlich CH_4 und H_2O. *Lg.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Unmittelbare Hydrogenisation der Oxyde des Kohlenstoffs bei Gegenwart fein verteilter Metalle[3]). — Während CO mit H bei Ggw. von red. Ni beim Erhitzen auf 250° ausschließlich CH_4 und H_2O bildet[4]), verläuft die Rk. bei höherer Temperatur derart, daß nebenher CO_2 und fein verteilter C entsteht. Nach einer Behandlung bei 380° hatte das Reaktionsgemisch, das ursprüglich aus 1 Vol. CO und 3 Vol. H bestand, folgende prozentuale Zus.: 10,5 Vol. CO_2, 67,9 Vol. CH_4 und 21,6 Vol. H. Bei Anwendung gleicher Vol. CO und H wurden 52,5 Vol. CO_2, 39,8 Vol. CH_4, 7,1 Vol. H und 0,6 Vol. CO gefunden. Fein verteiltes Co wirkt ähnlich, aber nicht so energisch wie Ni; es sind höhere Temperaturen erforderlich. Die Hydrogenisation des CO_2 beginnt bei 300°, schneller verläuft sie bei 360 bis 400°. Dabei tritt weder eine Bildung von CO und C, noch eine Oxydation des Metalles ein. Die Rk. zwischen CO und H geht bei Ggw. von Co bei 270 bis 300° vor sich. Auch hierbei entsteht etwas CO_2 und C. Mit fein verteiltem Pt, Pd-Schwamm und red. Fe läßt sich eine Hydrogenisation des CO_2 und des CO nicht er-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 712—713. — [2]) Compt. rend. 134, 514—516. — [3]) Daselbst, S. 689—691. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat.

reichen; red. Cu führt ein Gemisch gleicher Voll. CO_2 und H bei 430° langsam in CO und H_2O über. *Lg.*

Henri Moissan. Einwirkung von Kaliumhydrür auf Äthyljodid und Methylchlorid. Neue Darstellung von Äthan und Methan[1]). — Erhitzt man Äthyljodid mit Kaliumhydrür bei 180 bis 200° im geschlossenen Rohre, so bildet sich neben neben KJ Äthan, ohne daß eine Abscheidung von Kohlenstoff oder J stattfindet. Die Rk. verläuft nach der Gleichung $C_2H_5J + KH = C_2H_6 + KJ$. Unter denselben Bedingungen liefert Methylchlorid mit Kaliumhydrür Methan. *Lg.*

Alexander Bernstein. Das Mondsche System der Gasbereitung[2]). — Der in den Kohlen enthaltene organisch gebundene N wird bei dem bisher gebräuchlichen Verfahren der Leuchtgaserzeugung zum nur geringen Teile in Form von NH_3 gewonnen, da bei den in den Retorten herrschenden hohen Temperaturen ein großer Teil des NH_3 zerfällt. Die Dissoziationstemperatur liegt nämlich bei 500 bis über 1000°. Zur Vermeidung der Dissoziation wird bei dem Mondschen Verfahren die Zers. bei niedriger Temperatur vorgenommen, was durch Zuführung von Wasserdampf, der mit erhitzter Luft gemischt ist, erreicht wird. Als Ausgangsmaterial dienen eine sehr billige bituminöse Kohle und Grubenabfälle. Da bei dem Verfahren von dem Wasserdampf, dessen Menge beträchtlich und $2^1/_2$ mal so groß ist wie das Gew. des zu vergasenden Brennstoffs, nur ein Teil zers. wird, so muß die latente Wärme des unzersetzten Dampfes ausgenutzt werden, was durch Regenerativvorrichtungen erreicht wird. Die Konstruktion des Gaserzeugers, der 20000 kg Kohle in 24 Stdn. zu vergasen vermag, sowie die Absorptionsvorrichtungen sind eingehender beschrieben. Der calorische Wert des erzeugten trockenen Gases beträgt 1414 cal., die calorische Ausbeute bei der Vergasung 84 Proz. Der Ertrag an NH_3 stellt sich auf 0,01 kg pro 1 kg Brennstoff. Das nach dem Mondschen System erzeugte Gas läßt sich für Heizanlagen und zum Betriebe von Gaskraftmaschinen verwenden. *Lg.*

Moritz Priester in Berlin. Verfahren zur Erzeugung von Luftgas. [D. R.-P. Nr. 125938][3]). — Das Verfahren beruht auf der Verwendung flüssiger Luft zur Gewinnung der zu carburierenden gasförmigen Luft. *Gthr.*

Ignatz Pfeifer in Budapest. Verfahren zur Herstellung eines Leucht-, Heiz- und Kraftgases aus Rohpetroleum. [D. R.-P. Nr. 126727][4]). — Durch Hindurchleiten von *Luft* durch *Rohpetroleum* wird carburierte Luft erzeugt, welche die leichten Öle enthält. Das von diesen befreite schwere Öl wird in Retorten vergast und das so gewonnene Ölgas mit der carburierten Luft vermengt. *Gthr.*

William A. Bone und Richard V. Wheeler. Die langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen[5]). — Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Gasgemisch in Röhren aus Borosilikatglas, die mit Kapillaren versehen waren, im Luftbade erhitzt wurde. Nach dem Erhitzen wurde die Zus. des Gasgemisches ermittelt.

---

[1]) Compt. rend. **134**, 389—392. — [2]) Naturw. Rundsch. **17**, 611—613. — [3]) Patentbl. **23**, 208. — [4]) Daselbst, S. 170. — [5]) Chem. Soc. J. **81**, 535—549.

Während nach 2 bis 3 Wochen langem Erhitzen auf 300° ein Gemisch von 2 Voll. CH_4 und 1 Vol. O_2 in kaum merklicher Weise aufeinander einwirkt, ist bei einer Temperatur von 350° der gesamte O_2 innerhalb von 3 bis 4 Tagen und bei 400° schon nach 1 Tage verschwunden. Die Geschwindigkeit, mit der die Rk. verläuft, ist bis zu einem gewissen Grade von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig; der Einfluß dieses „Oberflächenfaktors" zeigte sich selbst bei 2 Röhren, deren Inhalt, Gestalt und Material gleich waren. Als primäre Prodd. der Oxydation von CH_4 durch O_2 waren zu berücksichtigen C, H_2, CO, CO_2 und H_2O, die ihrerseits wiederum miteinander reagieren konnten. Die Versuche ergaben, daß zwischen 300 und 400° CH_4 (2 Voll.) und O_2 (1 Vol.) sich schneller vereinigen als H_2 und O_2 unter denselben Bedingungen. Freier H_2 und C konnte in keinem Stadium des Prozesses nachgewiesen werden. Die Bildung von H_2O war schon nachweisbar, wenn weniger als $^1/_{10}$ des ursprünglich vorhandenen O_2 verschwunden war. Da bei 400° eine Vereinigung eines elektrolytisch hergestellten O_2—H_2-Gemisches nicht wahrnehmbar war, und da CO_2 und H_2 bei dieser Temperatur ebenfalls nicht aufeinander reagieren, so ist daraus zu schließen, daß H_2O eines der ersten Oxydationsprodd. des CH_4 ist. Außer H_2O fanden sich immer CO, CO_2 und unverändertes CH_4. Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Das Verhältnis CO_2 : CO schwankt in den ersteren Stadien der Rk., gegen Ende derselben nimmt es annähernd den Wert 1 : 2 bis 1 : 1 an. Die erste Phase der Verbrennung des CH_4 bei niedrigen Temperaturen ist anscheinend eine gleichzeitige Oxydation des H und C zu H_2O und CO gemäß der Gleichung $2CH_4 + 3O_2 = 2CO + 4H_2O$. Die Bildung der verhältnismäßig großen Mengen von CO_2 erklären die Vf. durch die Annahme, daß die CO- und H_2O-Moll. im Entstehungszustande in einem besonders labilen und reaktionsfähigen Zustande sind. Wahrscheinlich findet während dieser „labilen Periode" eine lebhaftere O-Umsetzung in dem System $\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \left| \begin{matrix} OH_2 \\ OH_2 \end{matrix} \right| O_2$ statt als unter gewöhnlichen Bedingungen. *Lg.*

K. W. Charitschkow. Über die Unbrauchbarkeit der fraktionierten Verbrennung des Wasserstoffs nach dem Verfahren von Winkler bei der Untersuchung des Naturgases[1]. — Um H_2 im Gemisch mit CH_4 zu bestimmen, schlug Winkler vor, das Gasgemisch in Ggw. einer genügenden Menge Luft durch schwach glühenden platinierten Asbest zu leiten, wobei der H_2 verbrennt, das Methan aber, das eine höhere Verbrennungstemperatur besitzt, nicht. Jetzt zeigt nun Vf., daß auch Isopentan bei denselben Bedingungen wie H_2 verbrennt, und daß dies auch wahrscheinlich eine Reihe von anderen Kohlenwasserstoffen tun. Die Methode von Winkler eignet sich daher zur Bestimmung von H_2 im Naturgase nicht, da dieses Pentane und Butane enthalten kann. Die früher ausgeführten Analysen können daher nicht als genau gelten. Es muß noch eine einwandfreie Methode ausgearbeitet werden. *Lw.*

K. W. Charitschkow. Die fraktionierte Verbrennung des Methans und Wasserstoffs nach der Methode von Cl. Winkler[2]. —

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 393—395. — [2]) Daselbst, S. 710—711.

Vf. untersuchte die Verbrennung des H_2 im Gemisch mit Methan bei Ggw. von palladiertem Asbest und fand, daß der H_2 ganz verbrennt, daß dabei aber immer noch ein Teil des CH_4 mitverbrannt wird, sogar bei 90°. Das erklärt sich dadurch, daß der Wärmeeffekt der Verbrennung des H_2 ein sehr bedeutender ist, und daß er ausreicht, das Methan zu entzünden, obwohl die Verbrennungstemperatur des CH_4 eine höhere als die des H_2 ist. Vf. hält daher die Methode von Winkler nur dann für zutreffend, wenn das Verhältnis $CH_4 : H_2$ ein bedeutendes ist, denn dann verbrennt der H_2 ganz und die mitverbrannte CH_4-Menge kann aus der entstandenen Menge CO_2 berechnet werden. Die beste Methode der Bestimmung des H_2 ist, nach Meinung des Vfs., seine Absorption durch Pd-Schwamm nach dem Verfahren, das Hempel in seinen „gasanalytischen Methoden" beschreibt. Nur braucht man dabei nicht bei 120° zu arbeiten, sondern die Absorption erfolgt schon bei niedrigeren Temperaturen (70 oder 100°). *Lw.*

Fr. Schreiber. Beiträge zur Untersuchung der Grubenwetter[1]). — Die Bestimmung des CH_4 und des CO_2 in Grubengasen wird im allgemeinen mit Hilfe des Broockmann-Schondorffschen Schlagwetteruntersuchungsapp. vorgenommen, der wegen seiner Handlichkeit und genauen, wenig zeitraubenden Arbeitsweise allen anderen App. vorzuziehen ist. Da aber der App. für eine gleichzeitige O-Bestimmung nicht eingerichtet ist, so ist man, falls dieses Gas neben CH_4 und CO_2 bestimmt werden soll, bisher auf einen Orsatapp. oder eine Buntesche Bürette angewiesen. Um diesen Mißstand zu beseitigen, hat Vf. den mit *einer* Bürette versehenen Broockmann-Schondorffschen App. durch eine zweite Bürette vervollständigt. Der App. und die Arbeitsweise mit ihm ist genau beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert. Mit seiner Hilfe läßt sich auch CH_4 in Gasen mit hohem N-Gehalt, z. B. in Grubenbrandgasen, bestimmen. *Lg.*

C. Androwsky. Die Untersuchung von Grubenwettern[2]). — Die Abhandlung befaßt sich mit einem vom Vf. konstruierten App. zur Untersuchung von Grubengasen, der ebenfalls[3]) im wesentlichen einen durch Hinzufügung eines O-Absorptionsgefäßes vervollständigten Schondorffschen App. darstellt. Da die Schondorffsche Bürette die Bestimmung von höchstens 14 Proz. O gestattet, mußte ihre Einteilung geändert werden. Dies war auch deswegen erforderlich, weil bei der Untersuchung von Bläsern und Brandfeldgasen mit 20 bis 100 bzw. 4 bis 20 Proz. CH_4 diese Gase mit atmosphärischer Luft verd. werden müssen. Die vom Vf. konstruierte Bürette ist eingehend beschrieben. Außer dem Absorptionsgefäß für O ist noch ein solches für CO angebracht, so daß der vervollständigte App. gebraucht werden kann zur Untersuchung von 1. gewöhnlicher Grubenluft, 2. Brandfeldgasen u. dgl. mit einem CH_4-Gehalt von 4 bis 20 Proz., sowie 3. von Bläsern und ähnlichen Gasarten mit einem CH_4-Gehalt von 20 bis 100 Proz. *Lg.*

Fr. Schreiber. Zur Untersuchung von Grubenwettern[4]). — Bemerkung zu der Abhandlung von C. Androwsky, über die vorstehend referiert ist. *Lg.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 674—677. — [2]) Daselbst, S. 1089—1091. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 1138.

C. Androwsky. Zur Untersuchung von Grubenwettern[1]. — Erwiderung auf die Bemerkung von Fr. Schreiber (vgl. vorstehendes Referat). *Lg.*

G. Guglielmo. Beschreibung eines Signalapparates für Grubengas, Leuchtgas oder entzündliche Dämpfe in der Luft[2]. — Der App. stellt ein Baroskop dar, das durch die Veränderung der D. der umgebenden Atmosphäre und die dadurch bewirkte Störung des Gleichgewichtes einer Wage in Tätigkeit gesetzt wird. Eines der beiden Geww. hat die Form einer Hohlkugel, die zur Vermeidung der Diffusion der fremden Gase mit einer Kapillare von geeigneten Abmessungen versehen ist. Die Kapillare hat den Zweck, die Einflüsse der Temperatur und des Luftdruckes auszuschalten. Der App., der sich auch für Demonstrationsversuche des Diffusionsgesetzes eignet, zeichnet sich gegenüber den bisher gebräuchlichen durch größere Empfindlichkeit aus; es läßt sich mit ihm noch 1 Vol.-Proz. CH_4 anzeigen. *Lg.*

W. J. Dibbin und R. G. Grimwood. Nachweis und Bestimmung geringer Mengen Schwefelwasserstoff in Steinkohlengas[3]. — Von allen Mitteln zum Nachweise von H_2S eignet sich Bleiacetatpapier am besten. Man stellt es her, indem man das Papier mit einer wäss. 12%igen Bleiacetatlsg. tränkt und noch feucht einige Minuten den Dämpfen von NH_3 aussetzt. 1 Vol. H_2S kann noch in 1 Milliarde Voll. Steinkohlengas nachgewiesen werden, wenn man das Gas aus dem Vorratsbehälter durch eine feine Spitze gegen das Bleiacetatpapier strömen läßt. Bei gleicher Ausströmungsgeschwindigkeit und Entfernung des Reagenzpapieres von der Öffnung ist die Färbung des Papieres proportional dem Gehalte des Gases an H_2S. *Lg.*

H. Moissan. Metallcarbide[4]. — Aus seinen Untersuchungen über Metallcarbide zieht Vf. einige geologische Folgerungen und stellt eine neue Theorie der *Entstehung der Erdöle* auf. Im ersten Zeitabschnitt der Erdgeschichte war fast der gesamte Kohlenstoff an Metalle in Form von Carbiden gebunden. Aus diesen entstanden durch Einw. von W. Kohlenwasserstoffe, die durch Oxydation in CO_2 übergingen. Die bekannten Ausströmungen von Methan dürften auf die Einw. von W. auf Al-Carbid zurückzuführen sein. Andere Metallcarbide bildeten flüssige C-Verbb.; auf die Einw. von W. auf leicht zersetzbare Metallcarbide könnten auch gewisse vulkanische Erscheinungen zurückzuführen sein. Infolge gleichzeitiger Temperaturerhöhung konnte durch Polymerisation von C-Verbb. eine Reihe fester, flüssiger und gasförmiger komplexer Verbb. entstehen. *Lg.*

V. Rothmund. Über die Bildung von Calciumcarbid[5]. — Die Versuche wurden in einem elektrischen Ofen ausgeführt, dessen Heizkörper aus einer ausgebohrten großen Lampenkohle bestand. Das Rohr war mit einem Gemisch aus Kohle und Magnesia umgeben und der Ofen mit Asbest bedeckt. Das aus Kohle und Kalk im Verhältnis 12 : 7 bestehende Reaktionsgemisch befand sich in kleineren Kohle-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1267. — [2]) Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 6, 555—562; Ref. Chem. Centr. 73, I, 290. — [3]) Analyst 27, 219—224. — [4]) Rev. génér. d. Sc. 1901, S. 946—955; Ref. Chem. Centr. 73, II, 957—958. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 136—145.

röhrchen, die in das Heizrohr eingeschoben wurden. Die Messung der Temperatur geschah durch Bestimmung der Lichtstärke der aus einer engen Öffnung austretenden sichtbaren Strahlung mit Hilfe einer von Lummer und Pringsheim hergestellten Skala, die die Umrechnung auf die gewöhnliche Temperaturskala gestattete. Die Versuche zeigten, daß es eine bestimmte Temperatur gibt, oberhalb der eine Carbidbildung eintritt; diese Temperatur liegt bei 1620°. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich nicht nur kein Carbid, sondern es wird auch fein gepulvertes Carbid durch CO in CaO und C zurückverwandelt, was z. B. bei 1560° deutlich nachweisbar war. Die Temperatur 1620° entspricht einem Partialdruck des CO von etwa $^1/_5$ atm., der dem auf dem System $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ lastenden Dissoziationsdruck gleich ist. Wird der Partialdruck des CO durch Durchleiten eines indifferenten Gases (H) erniedrigt, so tritt die Bildung des Carbids schon bei wesentlich tieferen Temperaturen ein. *Lg.*

G. Gin. Über die Reaktionen bei der Bildung von Calciumcarbid[1]). — Die im näheren Umkreise der vertikalen Elektrode des Carbidofens entstehenden Gase enthalten freien O, in den aus dem Innern des Ofens entweichenden Gasen findet man metallisches Ca. Der freie O entsteht da, wo die höchste Temperatur herrscht, während die Ca-Dämpfe aus Stellen kommen, an denen die Temperatur weniger hoch ist. Da, wie die Versuche Berthelots zeigen, CO bei hohen Temperaturen dissoziiert, so erscheint die direkte Bildung von CO bei der in der heißesten Zone des Ofens herrschenden Temperatur ausgeschlossen. Die Bildung von CaC_2 wäre demnach eine Substitution des O durch C gemäß der Gleichung:

$$\text{I.}\quad 2CaO + 4C = 2CaC_2 + O_2,$$

wodurch die Bildung von O in der Zone höchster Temperatur erklärt wird. Die Entw. von Ca-Dämpfen findet an der Grenzfläche zwischen CaO und CaC_2 statt nach den Gleichungen:

$$\text{II.}\quad \begin{cases} m\,CaC_2 + n\,CaO = (m + n)\,Ca + C_2 m\,O n, \\ CaC_2 + 2\,CaO = 3\,Ca + 2\,CO, \end{cases}$$

je nachdem CO in der betreffenden Zone dissoziiert ist oder nicht. Die Gleichungen I und II geben auch eine Erklärung dafür, daß man bei der technischen Carbiddarst. CaO im Überschuß, der ja nach dem Ofensystem verschieden groß ist, anwendet. *Lg.*

J. S. S. Brame und Vivian B. Lewes. Die Erzeugung gemischter Carbide von Mangan und Calcium[2]). — Beim Zusammenschmelzen geringer Mengen von Kalk, Kohle und Mangandioxyd erhält man ein Mn-Ca-Carbid, das mit W. ein Gemisch von Acetylen, Wasserstoff und Methan liefert. Im großen verliefen die Versuche ergebnislos. Es ergab sich bei Anwendung von überschüssigem Kalk ein Prod., das fast reines Acetylen, und bei Anwendung überschüssigen Braunsteins ein solches, das ein Gemisch von CH_4 und H lieferte. *Lg.*

Jules d'Orlowsky und Douschan de Vulitch in Paris. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. [D. R.-P. Nr. 129226][3]). — Das Metall bzw. Metalloid wird in geschmolzenem, überhitztem Zu-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 397. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 755—759; Ref. Chem. Centr. 73, II, 308. — [3]) Patentbl. 23, 650.

stande in ein vorgewärmtes Kohlenwasserstoffbad unter Luftabschluß einlaufen gelassen. Hierbei wird der Kohlenwasserstoff in C und H zerlegt, der C mit dem Metall bzw. Metalloid zu *Carbid* verbunden und letzteres mit Kohlenwasserstoff gesättigt, wodurch es gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig gemacht wird. Eine zweckmäßige Ausführungsform des Verfahrens wird beschrieben. *Gthr.*

Paul Desq in Argenteuil und Silvain Francoual in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Carbidpräparates. [D. R.-P. Nr. 126092][1]. — 100 kg auf 110° erhitzte Melasse werden mit 10 kg Kaliumdichromat, 20 kg Natriumcarbonat, 20 kg Bleiglätte und 250 kg *Stückcarbid*, welches vorher in einem Gemisch von Petroleum, Terpentingeist und Campher eingeweicht worden war, versetzt und das Gemenge geformt. Das Präparat entwickelt mit W. lebhaft und regelmäßig reines *Acetylen*. *Gthr.*

Clemens Wehner in Leipzig und Max Kandler in Braunschweig. Verfahren, Carbidpatronen herzustellen. [D. R.-P. Nr. 126330][2]. — *Carbid* wird mit Zuckersirup, Fruchtzucker u. dgl. vermischt. Das Gemisch, das unter Karamelisierung des Zuckers rasch trocknet, wird in Patronenform gebracht. Die Patronen werden in eine Fettlsg. getaucht, deren Lösungsmittel flüchtig ist. *Gthr.*

Edgar Odernheimer. Über die Probeentnahme von Calciumcarbid[3]. — Die Probeentnahme für die Untersuchung des Carbids gestaltet sich wegen der Ungleichartigkeit und leichten Zersetzlichkeit des Materials besonders schwierig und sollte daher nur durch Sachverständige vorgenommen werden. Die Vorschriften des deutschen Acetylenvereins für die Probeentnahme müssen in den meisten Fällen zu einem falschen Ergebnis führen, da sie den staubförmigen, d. h. den durch ein Sieb von 1 qmm Maschenweite gehenden Anteil nicht berücksichtigen. Zur Vermeidung dieses Fehlers bringt Vf. ein näher beschriebenes Verfahren in Vorschlag. Beim Öffnen der Carbidbehälter durch Ablöten sind manchmal Explosionen beobachtet worden; es ist daher zweckmäßig, die Behälter durch Aufschlagen oder Aufbrechen zu öffnen. *Lg.*

Carlo Formenti. Apparat zur Analyse von Calciumcarbid[4]. — Der App. ist ähnlich dem Geisslerschen CO_2-Bestimmungsapp. konstruiert, bei dem CO_2 nach Zers. der Substanz durch Säure aus dem Gewichtsverlust bestimmt wird. Er besteht aus einem 250 ccm-Kölbchen, das durch einen Gummistopfen mit einem $CaCl_2$-Rohre, sowie einem bis zum Boden des Kölbchens reichenden Winkelrohre verbunden ist. Durch den Hals des Kölbchens läßt sich ein Röhrchen einführen, das schräg zu stehen kommt. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 3 bis 5 g Carbid und das zu $^2/_3$ mit konz. NaCl-Lsg. oder mit an Acetylen gesättigtem W. gefüllte Röhrchen in den trockenen Kolben, ermittelt das Gesamtgew., bringt durch Neigen des App. das Carbid zur Zers., saugt trockene Luft durch und bestimmt durch abermalige Wägung die Menge des entwichenen Acetylens. Dadurch, daß das Carbid Ca_3N_2 enthält, das sich nach der Gleichung $Ca_3N_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$ umsetzt, kann ein Fehler entstehen. Immerhin

[1]) Patentbl. **23**, 42. — [2]) Daselbst, S. 89. — [3]) Chemikerzeit. **26**, 703—704. — [4]) Boll. chim. farm. **41**, 299—302; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1341.

hat Vf. mit dem App. genauere Werte erhalten als auf volumetrischem Wege. *Lg.*

B. Neumann. Die Reaktionsgleichung bei der Calciumcarbidreduktion [1]). — Während Vf. den chemischen Vorgang bei der Reduktion von Metalloxyden und Gemischen von diesen mit Chloriden in folgender Weise formuliert hatte:

I. $3M_2O + CaC_2 = 3M_2 + CaO + 2CO$ bzw.
II. $2M_2O + 2MCl + CaC_2 = 3M_2 + CaCl_2 + 2CO$,

nimmt ihn v. Kügelgen folgendermaßen an [2]):

III. $5M_2O + CaC_2 = 5M_2 + CaO + 2CO_2$ bzw.
IV. $4M_2O + 2MCl + CaC_2 = 5M_2 + CaCl_2 + 2CO_2$.

Hiernach entstände als Prod. der Rk. CO_2, während nach der Annahme des Vfs. CO als solches auftritt. Die Frage, welche von den Formeln den wirklichen Reduktionsvorgängen entspricht, versuchte Vf. dadurch zu lösen, daß er die entstehenden Reaktionsgase auffing und ihre Zus. ermittelte. Es gelang dies durch Verwendung eines luftdicht verschlossenen Tiegels, durch dessen Deckel zwei zur Zu- und Abfuhr der Gase dienende schwer schmelzbare Glasrohre führten. Bei Verwendung eines Gemisches, das der Formel $4PbO + PbCl_2 + CaC_2$ gemäß zusammengesetzt war, ergab sich ein Gas, das in 100 ccm 18,7 Proz. CO_2 und 14,9 Proz. CO enthielt; es bestehen demnach die ursprünglich entwickelten Gase aus 55 Proz. CO_2 und 45 Proz. CO. Es ist anzunehmen, daß primär nur CO entsteht und die Rk. nach der Gleichung verläuft: $2PbO + PbCl_2 + CaC_2 = 3Pb + CaCl_2 + 2CO$. Sind, wie im vorliegenden Falle, größere Mengen PbO verwandt worden, so würden 2PbO unred. bleiben, wenn nicht CO weiter reduzierend wirkte. Aus der gefundenen Menge CO_2 läßt sich durch Rechnung ermitteln, wie viel Pb mehr red. sein muß, als der letzten Gleichung entspricht. Die so berechneten Zahlen stimmen aber mit den von v. Kügelgen gefundenen gut überein. Analoge Resultate wurden bei Verwendung von Gemischen, die nach der Formel $4CuO + CuCl_2 + CaC_2$ zusammengesetzt waren, erhalten. Aus seinen Versuchen schließt Vf., daß die Rk. nicht im Sinne der v. Kügelgenschen Gleichungen verlaufen kann, sondern daß sich primär CO bildet, daß ferner die sich aus den Formeln ergebenden Carbidmengen zur Erzielung brauchbarer Ausbeuten nicht genügen. *Lg.*

B. Neumann. Metallgewinnung mittels Calciumcarbids [3]). — Der Inhalt des ersten Teiles der Arbeit deckt sich mit den auch an anderer Stelle [4]) gemachten Ausführungen. Im Anschluß hieran wird an Beispielen erörtert, daß die Verwendung von Calciumcarbid weder bei der Herstellung von Legierungen praktische und ökonomische Vorteile bietet, noch in der Hüttenpraxis zur Einführung gelangen wird. *Lg.*

Fr. von Kügelgen. Die Reaktionsgleichung bei der Calciumcarbidreduktion (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von B. Neumann [5]). — Der von Neumann [6]) eingeschlagene Weg — Bestimmung der Zus. der Reaktionsgase — führt leicht zu falschen Folgerungen, da

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 772—775. — [2]) Daselbst 7, 541 ff.; JB. f. 1901, S. 314. — [3]) Chemikerzeit. 26, 716—719. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 781—783. — [6]) Daselbst, S. 772—775; vgl. vorstehende Referate.

das Auftreten von CO in den Reaktionsgasen auf andere Ursachen zurückgeführt werden kann. Die Bildung von CO ist z. B. möglich, wenn infolge unvollständiger Zerkleinerung oder Mischung das CaC_2 an einer Stelle im Überschuß vorhanden ist. Da ferner die Tiegel, in dem die Versuche ausgeführt wurden, aus Ton bestanden und diese für Gase durchlässig sind, so läßt sich nicht feststellen, woher das CO stammte. *Lg.*

Fr. von Kügelgen. Über die Reduktion durch Calciumcarbid[1]). Bemerkungen zu dem Aufsatz von B. Neumann über „Metallgewinnung mittels Calciumcarbids“[2]). — Notiz, in der darauf hingewiesen wird, daß eine Erwiderung auf die Ausführungen Neumanns an anderer Stelle[3]) erfolgen wird. *Lg.*

B. Neumann. Über die Reduktion durch Calciumcarbid. (Entgegnung zu der Bemerkung von Fr. v. Kügelgen[4]). — Zum Beweise dafür, daß die gefundenen Mengen CO nicht auf Feuergase des Ofens zurückzuführen seien, wurden mehrere Versuche mit 150 bis 200 g Substanz in schwer schmelzbaren Glasrohren im Verbrennungsofen ausgeführt. In den Reaktionsgasen fanden sich wiederum CO und CO_2. Ersteres war in solchen Mengen vorhanden, daß es bei der Aufstellung der Reaktionsgleichung nicht außer acht gelassen werden darf. *Lg.*

B. Neumann. Die Calciumcarbidreduktion[5]). — Die Notiz deckt sich inhaltlich mit der, über die vorstehend referiert ist. *Lg.*

O. Sandmann. Über einige neue Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens[6]). — Leitet man ein Gemisch von trockenem Acetylen mit CCl_4-Dämpfen durch ein erhitztes, schwer schmelzbares Glasrohr, so findet ein Zerfall des Gemisches unter glänzender Lichterscheinung statt, indem sich dichte, schwarze Rußwolken bilden, die das Glasrohr leicht verstopfen. Mit Hilfe eines eigens konstruierten App., der es gestattete, die Rußmassen aus dem Rohre zu entfernen und in einer Blechtrommel zu sammeln, wurden größere Mengen des Gasgemisches zers. In einer zwischen Rohr und Trommel angebrachten, mit W. gefüllten Waschflasche ließen sich reichliche Mengen HCl nachweisen. Die Endgase bestanden zu $^2/_3$ aus C_2H_2 und $^1/_3$ aus H. Neben der nach der Gleichung $2\,C_2H_2 + CCl_4 = 5\,C + 4\,HCl$ vorwiegend erfolgenden Zerlegung des Gasgemisches findet noch ein Zerfall des C_2H_2 in seine Komponenten statt. Ähnlich wie CCl_4 verhalten sich andere Halogensubstitutionsprodd., z. B. $CHBr_3$ und $CHCl_3$. Letzteres reagiert mit C_2H_2 in folgender Weise: $C_2H_2 + CHCl_3 = 3\,C + 3\,HCl$. Leitet man Halogensubstitutionsprodd. über rotglühendes Carbid, so werden sie in folgender Weise zerlegt:

$$2\,CaC_2 + CCl_4 = 5\,C + 2\,CaCl_2$$
$$3\,CaC_2 + 2\,CHCl_3 = 8\,C + 3\,CaCl_2 + 2\,H$$
$$3\,CaC_2 + 2\,CHBr = 8\,C + 3\,CaBr_2 + 2\,H$$

CS_2 reagiert mit Acetylen und Carbid unter Bildung von H_2S bzw. CaS und C. Die Umsetzung verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$2\,C_2H_2 + CS_2 = 5\,C + 2\,H_2S$$
$$2\,CaC_2 + CS_2 = 5\,C + 2\,CaS$$
$$2\,CaC_2 + 5\,CS_2 = 9\,C + 2\,CaS_5$$

[1]) Chemikerzeit. **26**, 984. — [2]) Vgl. obiges Referat. — [3]) Vgl. das vorige Referat. — [4]) Chemikerzeit. **26**, 1108. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 939. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 543—545.

Kaliumsulfocyanat und Carbid bzw. Acetylen reagieren in dem Sinne, daß sich neben C CaS_2 und KCN bzw. H_2S und HCN bilden; die Rkk. verlaufen jedoch nicht quantitativ. *Lg.*

Roberto Salvadori. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf käufliches Calciumcarbid [1]). — Das für die Versuche verwendete CaC_2 hatte folgende prozentuale Zus.: Ca 56,04, C 31,60, S 0,66, in HCl (1:5) unl. 5,31, SiO_2, Al, Fe, P und Mg 6,30; das NH_4Cl wurde sorgfältig gereinigt. Die Hauptprodd. der Rk. zwischen NH_4Cl und CaC_2 sind $CaCl_2$, Kohle, NH_3, C_2H_2 und ein Gemisch von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die durch Zers. von Acetylen entstanden sind. Die Rk. verläuft offenbar derart, daß bei erhöhter Temperatur NH_4Cl zu NH_3 und HCl dissoziiert, und daß HCl auf CaC_2 unter Bildung von $CaCl_2$ und C_2H_2 einwirkt. Die geringen, nebenher entstehenden Mengen von Pyridin- und Aminverbb. sind auf den N-Gehalt des Carbids zurückzuführen. *Lg.*

Gustav Keppeler. Über die Verunreinigungen des technischen Acetylens und seine Reinigung [2]). — Als Verunreinigungen kommen in Betracht: *Phosphorwasserstoff*, der sich aus dem im technischen Carbid fast immer enthaltenen Phosphorcalcium bildet, in geringer Menge vorhandene *organische Phosphorverbb.*, unwesentliche Mengen *Schwefelwasserstoff*, *organische Schwefelverbb.* (Senföle oder Mercaptane?), *Ammoniak*, *O*, *N*, *H*, *CO*, Teerdämpfe und möglicherweise auch *Siliciumwasserstoff* und *Methan*. Die quantitative Bestimmung der wichtigsten Verunreinigungen — der P- und S-Verbb. — läßt sich auch durch Verbrennung mit Luft an Stelle des früher [3]) verwendeten O durchführen, wenn man einen geeigneten Absorptionsapp. vorlegt. Die Tatsache, daß beim Durchleiten von Rohacetylen durch heißes Anilin *Phenylthioharnstoff* entsteht, läßt auf die Anwesenheit von Senfölen schließen. Der Gehalt des Rohacetylens an C_2H_2 läßt sich durch Absorption mit rauchender H_2SO_4 (25 Proz. SO_3) ermitteln; Bromwasser eignete sich nicht. Der nicht absorbierte Rest von 2 bis 2,5 Proz. enthielt 80 Proz. Luft und 0,6 bis 0,8 Proz. CO. Zur Reinigung des Rohacetylens, die sich hauptsächlich auf die Beseitigung von P und S-Verbb. erstreckt, werden in der Praxis folgende Mittel verwandt: *Raseneisenerz*; die hiermit angestellten Versuche zeigten, daß es für die Acetylenreinigung ungeeignet ist. *Heratol*, eine in Kieselgur aufgesaugte, mit H_2SO_4 oder Essigsäure angesäuerte Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, beseitigt sowohl P- wie S-Verbb. quantitativ. *Acagin* und *Puratylen* sind Gemenge von Chlorkalk mit Bleichromat bzw. Chlorcalcium und Ätzkalk; diese Mittel wirken in bezug auf die Entfernung der P-Verbb. gut, weniger gut jedoch auf die der S-Verbb. Ebenso verhält sich *Frankolin*, eine von Kieselgur aufgesaugte Lsg. von Kupferchlorür und Eisenchlorid. *Lg.*

Jean Billitzer. Über die saure Natur des Acetylens [4]). — Ein selbst sehr gering ausgebildeter Säurecharakter des Acetylens müßte sich durch eine Löslichkeitsvermehrung in alkalischen Lsgg. zu erkennen geben. Die Versuche zeigten, daß die Löslichkeit des Acetylens durch $Ba(OH)_2$ in sehr schwachem, durch NH_4OH in kaum wahrnehmbarem

[1]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 496—504. — [2]) J. f. Gasbel. **45**, 777—782; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1484—1485. — [3]) Vgl. JB. f. 1901, S. 318. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 535—544; Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 221—233.

Maße vermehrt wird, während $NaOH$, KOH, Na_2SO_4 und H_2SO_4 die Löslichkeit herabsetzen. Anscheinend wirkt der durch Salzbildung hervorgerufenen Löslichkeitserhöhung ein zweiter Faktor entgegen, über den das Verhalten eines dem Acetylen nahe stehenden Körpers, bei dem aber keine Salzbildung zu erwarten ist, z. B. des Äthylens, Aufschluß gibt. Na_2SO_4 ruft bei Äthylen die gleiche Löslichkeitsbeeinflussung hervor wie bei Acetylen, dagegen erniedrigen KOH und $NaOH$ die Löslichkeit des Äthylens weniger als die des Acetylens. Vf. folgert hieraus, daß die Differenz auf eine Salzbildung zurückzuführen ist, daß also Acetylen eine allerdings äußerst schwache Säure ist. Seine Dissoziation ist ungefähr gleich $^1/_{10}$ der des W. *Lg.*

Jean Billitzer. Über die Fähigkeit des Kohlenstoffs, Ionen zu bilden. Elektrolyse von Acetylensalzen [1]. — Die saure Natur des *Acetylens* beweisen 1. die Löslichkeitserhöhung in Basen durch Salzbildung und 2. die Dissoziation der Acetylensalze. Wäss. Lsgg. von Acetylen enthalten demnach Anionen $\overline{C}\equiv CH$ und $\overline{C}\equiv\overline{C}$, die Lsgg. von C_2H_2 in wäss. Alkalien und Lsgg. von C_2Ag_2 und C_2Cu_2 die Anionen $\overline{C}\equiv CR$ und $\overline{C}\equiv\overline{C}$ ($R = K, Na, Ag, Cu$ usw.), die in minimalen Mengen existieren, deren Existenz aber nicht anzuzweifeln ist. Die Elektrolyse von Acetylensalzen gleicht völlig der von W. unterhalb 1,67 Volt, nur entsteht im ersten Falle eine feste unl. Substanz. In der Literatur finden sich Angaben über an der Kathode auftretende Kohleniederschläge, die nie frei von H waren, auch wird in der Literatur die Bildung harzartiger Prodd. innerhalb der Lsg. erwähnt. Eine C-Abscheidung an der Anode ist nie erwähnt. Durch die Versuche des Vfs., die graphisch veranschaulicht sind, wird zum erstenmal die Existenz bestimmter, wohldefinierter C-Ionen nachgewiesen. Diese sind Anionen, wenn sie auch mit stärker negativen Ionen gepaart zur Kathode wandern könnten (elektrolytische Dissoziation und Existenzfähigkeit dieser Prodd. vorausgesetzt). Es wurde ferner geprüft, ob bei der Entladung von $\overline{C}\equiv CR$-Ionen nicht Diacetylenverbb. entstehen können. Der Zersetzungspunkt dieser Ionen der ersten Dissoziationsstufe muß höher liegen wie derjenige der $\overline{C}\equiv\overline{C}$-Ionen. Er ließ sich aber nicht bestimmen, wahrscheinlich, weil er durch die viel kräftigeren Knicke, die bei höherem Potential auftreten, vollständig verdeckt wird. Wäss. Lsgg. sind deshalb unzweckmäßig, Acetonlsgg. gaben wegen allzu geringer Leitung in dieser Richtung kein Resultat. *Tr.*

Fernand Gaud. Über die Zersetzung des Acetylens während der Verbrennung [2]. — Bei Acetylengasbrennern findet infolge von Kohleabscheidung allmählich eine Verschmutzung der Öffnungen statt. Vf. zeigte, daß diese Erscheinung auf einem Zerfall des Acetylens durch die Wärme des Brennermaterials beruht, der durch gewisse Verunreinigungen, wie H_2S und andere Schwefelverbb., begünstigt wird. In der vorliegenden Abhandlung wird über das Verhalten von vollkommen reinem Acetylen beim Verbrennen im Manchesterbrenner berichtet. Regelt man den Gasdruck so, daß ein normales Brennen stattfinden kann, so tritt innerhalb 15 Stdn. eine Kohleabscheidung nicht ein, auch

[1]) Wien. Akad. Ber. **111**, II b, 234—243. — [2]) Compt. rend. **134**, 175—177.

nach 100 Brennstdn. war der Brenner noch vollkommen brauchbar. Beim Vermindern des Gasdruckes auf $^1/_6$ des normalen Druckes erfolgt schnell eine Abscheidung von Kohle. *Lg.*

G. Testoni und L. Mascarelli. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylen[1]). — Leitet man Acetylen in gekühlte HNO_3 (D. 1,52) und gießt nach 24stündigem Einleiten das Reaktionsgemisch in W., so scheidet sich ein strohgelber Niederschlag in feinen, seidenglänzenden Schuppen ab. Der im Vakuum getrocknete Körper explodiert beim schnellen Erhitzen oder durch Schlag und schmilzt bei 78° unter Zers. Durch gelindes Erwärmen mit Bzl. oder P.Ä. geht er unter Entw. von nitrosen Gasen in einen aus farblosen Kristallen bestehenden Körper über, dessen Formel $C_4H_2N_4O_3$ ist. Der Körper reagiert neutral; aus W. und organischen Lösungsmitteln läßt er sich ohne Zers. umkristallisieren. Smp. 108°. Aus der zuerst erhaltenen wäss. Lsg. konnte neben dem bereits von Baschieri[2]) beschriebenen Körper von der Zus. $C_6H_4N_4O_3$ eine zweite Substanz in großen farblosen Kristallen erhalten werden, die die Zus. $C_4H_3NO_3$ haben und, aus Toluol kristallisiert, bei 149° schmelzen. *Lg.*

A. Wencelius. Analyse der Hochofen- und Generatorgase[3]). — Bei Hochofen- und Generatorgasen, die zum Betriebe von Motoren verwendet werden sollen, ist neben der Bestimmung des CO_2, CO und O die des H, CH_4 und N — letztere aus der Differenz — wünschenswert. Zur Probeentnahme ist der Winklersche App., zur Analyse der Orsatsche App. zu verwenden. Den O läßt Vf. durch Phosphorfäden absorbieren. Zur genauen Bestimmung des CO muß man das Gas verbrennen, da die Absorption des CO durch Kupferchlorürlsg. niemals vollständig ist. Mit der Bestimmung des CO muß die des H und CH_4 einhergehen. Für die Verbrennung des letzteren verwendet Vf. das Platinkapillarrohr von Drehschmidt, da die durch Verbrennung im CuO-Rohr erhaltenen Ergebnisse ungenau waren. *Lg.*

René Dubois. Über die verschiedenen Darstellungsweisen des Kupferchlorürs zur Bestimmung von Kohlenoxyd[4]). — Zur Absorption von CO eignet sich nach den vergleichenden Versuchen des Vfs. am besten die folgendermaßen hergestellte Lsg.: Die beim Kochen eines Überschusses von Kupferdrehspänen mit HCl erhaltene Lsg. gießt man in viel kaltes W., dekantiert vom ausgefällten Cu_2Cl_2 ab, löst dieses in HCl und verd. nur so weit mit W., daß Cu_2Cl_2 nicht wieder ausfällt. Die Lsg., in die ein Stück Kupferblech gestellt wird, bewahrt man unter Abschluß von Licht und Luft auf. *Lg.*

Ferdinand Jean. Über die Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in verdorbener Luft[5]). — Der App. besteht aus den Absorptionsgefäßen *A*, *B* und *C*, die unter sich, sowie mit einem 10 Liter fassenden und mit $^1/_2$ Liter-Teilung versehenen Aspiratorgefäß verbunden sind. Mit Hilfe des Aspirators lassen sich 10 Liter Luft in einer Stunde durch den App. saugen. *C* trägt einen mit Watte gefüllten Aufsatz,

[1]) Gazz. chim. ital. 32, I, 202—205. — [2]) Daselbst 31, II, 465. — [3]) Stahl und Eisen 22, 506—509; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1380. — [4]) Bull. ass. Belg. chim. 16, 145—147; Ref. Chem. Centr. 73, II, 100. — [5]) Compt. rend. 135, 746—748.

der zum Zurückhalten von Staubteilchen dient, und ist zwecks Absorption von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen organischen Gasen mit H_2SO_4 (66° Bé) gefüllt. Das Vorhandensein dieser Gase macht sich durch eine mehr oder weniger dunkle Gelbfärbung der H_2SO_4 bemerkbar. In *A* befinden sich 50 ccm einer möglichst neutralen 1%igen Lsg. von Palladiumchlorid. An Stelle dieses Reagens läßt sich auch eine 1%ige ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. verwenden, die dargestellt wird, indem man zu einer Lsg. von $AgNO_3$ in NH_3 so viel $AgNO_3$ hinzufügt, bis sich ein Niederschlag von Silberoxyd bildet. Mit beiden Reagenzien lassen sich in gleich scharfer Weise Spuren von CO in Luft erkennen, und zwar zeigt die zuerst eintretende Färbung einen Gehalt von 8 bis 10 ccm CO an. Verwendet man Palladiumchloridlsg., so beobachtet man zuerst einen an den Gefäßwandungen haftenden schwarzen Beschlag, während $AgNO_3$-Lsg. eine Violettfärbung gibt. Das Absorptionsgefäß *B* enthält eine Lsg., die durch Verdünnen von 5 ccm $^1/_2$normaler Alkalilauge mit W. auf 50 ccm und Versetzen mit C4B-Blau bis zur deutlichen Färbung hergestellt ist. Um den Farbenumschlag hervorzurufen, sind 88 ccm CO_2 erforderlich. Man leitet so viel der zu untersuchenden Luft durch den App., bis in dem CO- oder CO_2-Absorptionsgefäß eine Färbung bzw. ein Farbenumschlag eintritt, und berechnet aus der Menge der durchgeleiteten Luft, sowie den oben genannten Zahlen den Gehalt der Luft an CO bzw. CO_2. *Lg.*

G. Dyson und A. Harden. Die Vereinigung von Kohlenmonoxyd mit Chlor unter dem Einfluß des Lichtes [1]). — Aus den nach dem früher angegebenen Verfahren [2]) angestellten Versuchen ergab sich folgendes: 1. Beim Belichten einer mit konz. H_2SO_4 getrockneten Mischung von CO und Cl zeigte sich eine deutlich ausgesprochene Periode photochemischer Induktion. 2. Die Induktion verschwindet langsam, wenn das Gas ins Dunkle gebracht wird. 3. Die Empfindlichkeit des Gasgemisches wird durch Beimischung von Luft stark beeinträchtigt, jedoch nicht durch $COCl_2$, HCl, CCl_4- und H_2O-Dampf, sowie einen Überschuß an CO. *Lg.*

Henry Howard in Brookline, V. St. A. Verfahren zur Darstellung reiner Kohlensäure neben Natriumbisulfit aus Natriumcarbonat. [D. R.-P. Nr. 132623] [3]). — *Natriumcarbonat* wird mit einer *Natriumbisulfit*lsg. zers., die durch Sättigen der bei dieser Zers. neben reiner CO_2 entstehenden neutralen Sulfitlsg. mit SO_2 aus Schwefelöfen (Kiesöfen usw.) erhalten wird. *Gthr.*

Dr. Reinhold Kusserow in Berlin. Verfahren zur Reinigung des mittels der bei Gärprozessen entwickelten Kohlensäure gefällten Natriumbicarbonats. [D. R.-P. Nr. 136999] [4]). — Das ausgeschiedene *Bicarbonat* wird in verschlossenen Behältern mit einer bei 40° gesättigten Lsg. von *Natriumbicarbonat* bei 40° unter gleichzeitigem Einpressen von CO_2 unter Druck behandelt. *Gthr.*

Chas. R. Darling. Ein einfaches Verfahren zum Auffangen von festem Kohlendioxyd für Vorlesungszwecke [5]). — Ein Stück groben

---

[1]) Chem. News 86, 264—265. — [2]) Daselbst 70, 58—59; JB. f. 1894, S. 492. — [3]) Patentbl. 23, 1167. — [4]) Daselbst, S. 1714. — [5]) Chem. News 85, 301—302.

Flanells wird vier- oder fünfmal über einer Stange von etwa $1^1/_4$ Zoll Durchmesser zusammengerollt und, nachdem das eine Ende der so entstandenen Röhre zugebunden und die Stange entfernt worden ist, an dem Tubus der CO_2-Bombe festgebunden. Läßt man das Gas nun austreten, so erhält man eine Stange von sehr festem CO_2, die sich längere Zeit aufbewahren läßt. *Lg.*

J. P. Kuenen und W. G. Robson. Thermale Eigenschaften von Kohlendioxyd und Äthan [1]). — Wie sich aus den früher [2]) mitgeteilten Dampfdruckmessungen, sowie dem sonst vorliegenden Zahlenmaterial ergibt, gehorcht CO_2 dem Gesetz der korrespondierenden Zustände. Die Regel von der geraden Mittellinie ist indessen nicht streng gültig; die als Ausdruck für die mittlere Dichte der Fl. und des gesättigten Dampfes dienende Linie verläuft zur Temperaturachse ein wenig gekrümmt. Aus den Dichten von festem, flüssigem und dampfförmigem CO_2 lassen sich die latente Verdampfungswärme, sowie die Schmelz- und Sublimationswärme berechnen. Im Tripelpunkt (— 56,24° und 5,10 atm.) beträgt die latente Verdampfungswärme 86,1 Cal., die latente Sublimationswärme 129,9, die latente Schmelzwärme mithin 43,8 Cal. Beim Sdp. beträgt die latente Sublimationswärme 121 Cal., sie nimmt mit sinkender Temperatur ab. Beim *Äthan* ist der Abfall der Kurve für die Verdampfungswärme stärker als beim CO_2. Die kritischen Daten sind 305,05°, 48,43 atm. und 4,84 ccm pro g. *Lg.*

Alfred Daniel Hall und Edward John Russel. Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Carbonate [3]). — Für die Ausführung ist ein besonderer App. erforderlich, der im wesentlichen aus dem Zersetzungskölbchen, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, und einem zweiten Kölbchen *A* von bekanntem Inhalt besteht, die beide mit dem Hg-Manometer, sowie mit der Luftpumpe in Verbindung stehen. Das Verfahren ist folgendes: Man bringt eine gewogene Menge des carbonathaltigen Materials, sowie einige ccm W. in das Zersetzungskölbchen, evakuiert dieses, sowie das Kölbchen *A* soweit als möglich, schließt die Verbindung des Zersetzungskölbchens mit der Luftpumpe und mit dem Kölbchen *A* und liest den Druck am Manometer ab. Durch Zufließenlassen von verd. H_2SO_4 zers. man das Carbonat, liest am Hg-Manometer den Druckunterschied ab, läßt sodann durch Öffnen des das Kölbchen *A* abschließenden Hahnes das Gas expandieren und bestimmt abermals den Druckunterschied. Aus den gefundenen Daten läßt sich der Gehalt an CO_2 berechnen. Das Volumen des Materials, sowie der Zersetzungsfl. braucht nicht bekannt zu sein. *Lg.*

Werner von Bolton. Über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff [4]). — Beim Durchleiten von Cl durch einen Rezipienten, in dem zwischen Kohlenelektroden ein Flammenbogen unterhalten wurde, konnte eine Einw. nicht wahrgenommen werden. Schließt man aber den mit Cl gefüllten Rezipienten ab, so bildet sich bei 43 Volt Spannung und 5 Amp. innerhalb 4 Stdn. ein aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehender Beschlag, während die negative Kohle an Gewicht

[1]) Phil. Mag. [6] 3, 622—630; Ref. Chem. Centr. 73, II, 90. — [2]) Phil. Mag. [6] 6, 149. — [3]) Chem. Soc. J. 81, 81—85. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 165—170.

abnimmt. Die Menge des erhaltenen Körpers war zu gering für eine quantitative Analyse. Qualitativ ließen sich Cl und C nachweisen. Smp. 225°. Allem Anschein nach besteht das Prod. aus *Hexachlorbenzol*, C_6Cl_6. Um eine Rückbildung etwa entstandener Rk.-Prodd. zu verhindern, wurde dem App. eine andere Form gegeben, und zwar derart, daß der Rezipient durch eine Einschnürung in zwei Räume geteilt wurde, eine Reaktionskammer, in der sich die Kohleelektroden befanden, und eine Kristallisationskammer, die durch eine Kältemischung gekühlt wurde. Mit dieser Anordnung wurden bei 43 Volt und 6 Amp. nach 6 stündiger Versuchsdauer 0,6 g einer campherartig riechenden Masse erhalten. Smp. 184 bis 186°. In A., Ä., Bzl., Benzin, P. Ä., Chlf. und Terpentinöl l. Diese Eigenschaften und die Zus. des Körpers entsprechen der Formel für *Perchloräthan*, C_2Cl_6. *Lg.*

Richard Lorenz. Über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff [1]). — Aus Anlaß der Bemerkung von Boltons [2]), daß eine direkte Vereinigung von Cl und C bisher nicht beobachtet worden sei, weist Vf. darauf hin, daß er schon früher eine derartige Vereinigung festgestellt hat. Beim Erhitzen von Stahl im Cl-Strom hinterbleibt nach Verflüchtigung des $FeCl_3$ äußerst fein verteilter C, der sich in der Glühhitze mit Cl verbindet [3]). Ebenso findet eine Verbindung von Cl mit C bei der Darst. von Bortrichlorid — Überleiten von Cl über ein Gemisch von B_2O_3 und Kohle — statt [4]). *Lg.*

Edward John Russell und Norman Smith. Die Nichtexistenz des von Deninger beschriebenen Kohlensulfids [5]). — Vff. prüften die drei von Deninger [6]) angegebenen Verfahren zur Herstellung eines Kohlensulfids von der Formel CS nach, erhielten aber ein solches Gas nicht, sondern Gemische, die sich bei genauerer Untersuchung als aus bekannten Verbb. bestehend erwiesen. *Lg.*

Dr. Louis Roeder in Wien und Dr. Heinrich Grünwald in Ober-Laa, Wien. Verfahren zur Herstellung von Blausäure bzw. Cyanalkalien. [D. R.-P. Nr. 132999] [7]). — Man leitet 1 Mol. *Stickoxydul* und 2 Moll. *Ammoniak* über hellrot glühende Kohle, Koks oder dgl. C-haltige Stoffe und verarbeitet die entstehende Blausäure auf *Cyanalkalien*. *Gthr.*

Dr. Louis Roeder in Wien und Dr. Heinrich Grünwald in Ober-Laa bei Wien. Verfahren zur Herstellung von Cyanalkalien. [D. R.-P. Nr. 134102] [8]). — CNH oder ein Gemisch von CNH und CO_2 oder anderen, Alkalicarbonaten gegenüber indifferenten Gasen wird über ein Alkalicarbonat geleitet, das auf eine Temperatur erhitzt ist, die unter dem Smp. des Carbonats und über dem Smp. des entstehenden *Cyanids* liegt. Dadurch wird ermöglicht, das Cyanid während des Entstehens in geschmolzenem Zustande vom überschüssigen Carbonat zu trennen. *Gthr.*

The British Cyanides Company Limited in Oldbury, Engl. Verfahren zur Herstellung der Cyanide der Alkalien aus metallischen Cyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 132294] [9]). — Metallische Cyanverbb.

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 203—204. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 313 ff.; JB. f. 1893, S. 2100. — [4]) Ann. Chem. 247, 226; JB. f. 1888, S. 83. — [5]) Chem. Soc. J. 81, 1538—1542. — [6]) J. pr. Chem. [2] 51, 346; JB. f. 1895, S. 1030. — [7]) Patentbl. 23, 1168. — [8]) Daselbst, S. 1487. — [9]) Daselbst, S. 1136.

werden in Ggw. von H erhitzt. Das *Cyanwasserstoffgas* wird in kaustisches Alkali geleitet. In der Cyanverbindung etwa enthaltener S wird mittels fein verteilten, dem Ausgangsmaterial beigemengten Metalls abgeschieden. *Gthr.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G., in Staßfurt. Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem, geschmolzenem Cyanid. [D. R.-P. Nr. 128360][1]). — *Rohcyanid* wird in die obere Abteilung eines durch ein Sieb nebst Filter in zwei Abteilungen getrennten hohen Tiegels gefüllt. Beim Erhitzen des Tiegels mit Feuer fließt das geschmolzene Cyanid unter Zurücklassung der Verunreinigungen ununterbrochen durch das Filter ab. Durch stetes Nachfüllen von Rohcyanid muß das schm. Cyanid vor Luftzutritt geschützt werden. *Gthr.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G., in Staßfurt. Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus cyanhaltigen Massen der synthetischen Cyaniddarstellung. [D. R.-P. Nr. 133259][2]). — Die *cyanhaltigen Massen* werden in luftdicht verschlossene, zu einer Batterie vereinigte Behälter gebracht und dort unter Abhaltung der Luft systematisch ausgelaugt. *Gthr.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G., in Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid. [D. R.-P. Nr. 126441][3]). — Man tränkt die Kohle mit einer Lsg. des Alkalis, trocknet bei Luftabschluß und verfährt dann weiter wie gewöhnlich. Das Trocknen bei Luftabschluß erhöht die Ausbeute an *Alkalicyanid.* *Gthr.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G., in Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid. [D. R.-P. Nr. 126442][4]). — Vor dem Tränken mit Alkalilauge wird die Kohle gedämpft und mit W. oder sehr verd. Lauge ausgekocht. Sodann wird die Kohle mit konz. Lauge getränkt. Auf diese Weise wird das Prod. möglichst luftfrei erhalten, was für den weiteren Prozeß von Vorteil ist. *Gthr.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G., in Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässerigen Lösungen. [D. R.-P. Nr. 130284][5]). — *Cyannatrium*, das gewöhnlich 2 Moll. Kristallwasser enthält, fällt in Ggw. von *Cyankalium* leicht ohne Kristallwasser aus. Verdampft man die Lsg. beider Salze, so scheidet sich bei zunehmender Konz. ein wasserfreies Salzgemenge aus. *Gthr.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G., in Staßfurt. Verfahren zur Brikettierung von Cyankalium. [D. R.-P. Nr. 129863][6]). — *Cyankalium*pulver wird unter Zusatz von *Cyannatrium* als Bindemittel in Preßformen einem hohen Druck ausgesetzt. *Gthr.*

J. Habermann. Über den Blausäuregehalt des Zigarrenrauches[7]). — Die Frage, ob und in welchen Mengen HCN im Tabakrauch vor-

[1]) Patentbl. 23, 469. — [2]) Daselbst, S. 1272. — [3]) Daselbst, S. 131. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 757. — [6]) Daselbst. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 37, 1—17.

handen ist, wird von den Forschern, die sich mit ihr befaßt haben, verschieden beantwortet. Die vorliegende Untersuchung beschränkte sich auf den Zigarrenrauch. Das Rauchen wurde mit einem App. durchgeführt, der ein intermittierendes Rauchen gestattete, weil nicht nur festgestellt werden sollte, ob überhaupt HCN im Rauch vorhanden ist, sondern auch, wenigstens annähernd, welche Menge HCN beim wirklichen Rauchen in die Mundhöhle gelangt. Als Ergebnis stellte sich heraus, daß zwar nicht bei allen Versuchen, wohl aber bei allen geprüften Zigarrensorten die Berlinerblaurk. mehr oder weniger deutlich eintrat. Quantitativ wurde der Gehalt an HCN ermittelt, indem sie aus der Absorptionsfl. — alkoh. KOH — mit einem Wasserdampfstrome ausgetrieben, aus dem wäss. Destillat durch 5- bis 6maliges Ausschütteln mit Ä. und aus der. äth. Lsg. durch 3- bis 5maliges Ausschütteln mit einer 5%igen wäss. KOH entfernt wurde. Aus dieser Lsg. läßt sich Berlinerblau in wägbarer Form abscheiden. 11 Zigarrensorten enthielten — berechnet auf 100 g = 20 bis 25 Stück Zigarren — im Mittel 0,0049 g HCN; der Höchstwert betrug 0,0087, der Mindestwert 0,0019 g. Da in dem zu den Versuchen benutzten App. nur etwa die Hälfte des Rauches in das Absorptionsgefäß gelangt, so beträgt die Gesamtmenge der im Rauch von 100 g Zigarren enthaltenen HCN im Mittel 0,0098 g, während Vogel 0,0820 g, R. Kissling 0,0360 g und Le Bon 0,0055 g fanden, Zahlen, die also meist erheblich höher sind. In der Asche der Zigarren, ebenso wie in unveränderten, lufttrockenen Zigarren konnte in keinem Falle HCN nachgewiesen werden. Durch weitere Versuche wurde auch ermittelt, daß der HCN-Gehalt des Zigarrenrauches nicht von dem Nicotingehalt beeinflußt wird, sondern lediglich von dem Gehalt an anderen organischen Verbb., besonders Eiweißstoffen und deren Abkömmlingen, abhängig ist. *Lg.*

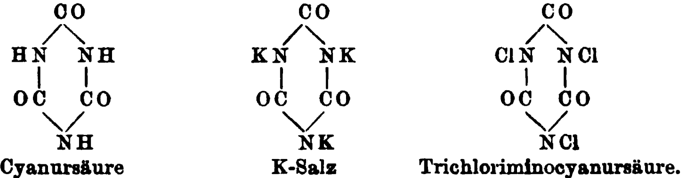
Louis E. Preiss. Der Nachweis von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Sulfocyansäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure und ihren Salzen [1]). — Falls Schwermetalle und alkalische Erden gleichzeitig zugegen sind, werden diese durch Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. entfernt. Man versetzt 25 bis 50 ccm der Lsg. mit KOH-Lsg. und 0,5 g Al-Feilspänen, läßt 15 Min. stehen, wobei das Kaliumferricyanid zu Ferrocyanid red. wird, säuert mit HCl an und fällt die Ferrocyanwasserstoffsäure durch einen Überschuß von $HgCl_2$-Lsg. in der Kälte. Das Filtrat wird mit KOH alkalisch gemacht und filtriert; die klare Lsg. wird mit Ferrosulfatlsg. versetzt und gekocht, wobei KCN in $K_4Fe(CN)_6$ übergeht. Nachdem abermals filtriert worden ist, säuert man die Lsg. mit HCl an, fügt $FeCl_3$-Lsg. hinzu und entfärbt das entstandene Eisenrhodanid durch $HgCl_2$-Lsg., wodurch die vom Berlinerblau herrührende und die Anwesenheit von HCN in der ursprünglichen Lsg. anzeigende Färbung sichtbar wird. *Lg.*

Andrea Archetti. Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs [2]). — Die Rk. $Hg_2Cl_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HCl + Hg$ läßt sich zur gravimetrischen Bestimmung des HCN benutzen. Man schüttelt die HCN-haltige Lsg. mit einem gewogenen Überschuß von Hg_2Cl_2 und filtriert von dem unverändert gebliebenen Hg_2Cl_2, sowie dem Hg ab.

[1]) Amer. Chem. J. 28, 240—241. — [2]) Chemikerzeit. 26, 555.

Der ungelöste Rückstand wird auf dem Filter mit verd. HNO_3 (1 Vol. HNO_3 D. 1,40 + $^1/_2$ Vol. W.) behandelt, wodurch Hg in Lsg. geht. Aus dem Gew. des unverbrauchten Hg_2Cl_2 läßt sich der Gehalt der Lsg. an HCN berechnen. *Lg.*

F. D. Chattaway und J. Mello Wadmore. Die Konstitution der Cyanwasserstoff-, Cyan- und Cyanursäure [1]). — An Stickstoff als Iminowasserstoff gebundener H kann durch Halogene leichter ersetzt werden als an C gebundener H, ebenso sind Iminohalogenverbb. reaktionsfähiger als die beständigeren Kohlenstoffhalogenverbb. Aus der Leichtigkeit, mit der Chlor-, Brom- und Jodcyan mit HJ, SO_2 und H_2S reagieren, indem sie einerseits HCN, andererseits J bzw. H_2SO_4 und S ergeben, muß geschlossen werden, daß Halogen an N gebunden ist, daß ihnen also die Formeln C:N.Cl, C:N.Br und C:N.J zukommen. Die leichte Bildungsweise der Halogencyanverbb. aus Cyanwasserstoffsäure und ihre leichte Überführung wiederum in die letztere macht es in hohem Grade wahrscheinlich, daß auch HCN und deren Salze die Iminokonstitution C:N.H haben. Ebenso muß man, wie ausführlicher dargelegt worden ist, der Cyansäure und ihren Salzen die Formeln O:C.NH und z. B. O:C:N.K geben. Leitet man Chlor in eine auf 0° gekühlte Lsg. von cyanursaurem Kalium, so entsteht *Trichloriminocyanursäure*, $O_3C_3N_3Cl_3$, die ein weißes, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Pulver mit einem charakteristischen, an unterchlorige Säure erinnernden Geruch darstellt. Smp. ungefähr 245°, ll. in Chlf., unl. in P.Ä. Ihr ganzes chemisches Verhalten zeigt, daß N an C gebunden ist. Mit HCl, HBr und HJ entwickelt die Säure Cl bzw. Br und J, Sulfite werden zu Sulfaten oxydiert, mit NH_3 reagiert sie unter Freiwerden von N und aus H_2S wird S abgeschieden; in allen Fällen bildet sich Cyanursäure zurück. Durch W. und Alkalien zers. sich der Körper unter Bildung von unterchloriger Säure und deren Salzen. Da Cyanursäure leicht in Trichloriminocyanursäure übergeführt werden kann, und diese wiederum leicht in Cyanursäure übergeht, so folgern die Vff., daß letztere Säure und deren Salze nicht, wie v. Hofmann angenommen hat, Hydroxyverbb., sondern Iminoverbb. sind, deren Konstitution durch die folgenden Ringformeln ausgedrückt wird:



Cyanursäure K-Salz Trichloriminocyanursäure.

Das Verhalten des Cyanurchlorids und -bromids zeigte, daß in diesen Verbb. Halogen nicht an N, sondern an C gebunden ist. *Lg.*

John Wade. Die Konstitution der Metallcyanide, abgeleitet aus ihren synthetischen Reaktionen: Die Konstitution des Cyanwasserstoffs [2]). — Zur Erklärung der Tatsache, daß sich Metallcyanide sowohl in Nitrile als auch in Isonitrile überführen lassen, sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. 1. Nach Gautier und Hofmann haben

---

[1]) Chem. Soc. J. 81, 191—203. — [2]) Daselbst, S. 1596—1617.

die Metallcyanide Isocyanidkonstitution und die aus ihnen gebildeten Isocyanide gehen durch isomere Umlagerung zum Teil in sekundär gebildete Nitrile über. 2. Laar nimmt an, daß HCN tautomer ist und als primäre Prodd. beide Klassen von Alkalicyaniden bilden kann. 3. Die Annahme intermediärer additiver Verbb. von Nef[1]). In einer umfangreicheren Abhandlung erörtert Vf. diese Theorien und kommt zu folgenden Schlüssen: Mit Hilfe von Cyankalium lassen sich sowohl Nitrile wie Isonitrile herstellen. Die Bedingungen, unter denen Isonitrile in Nitrile übergehen, zeigen jedoch, daß die Annahme einer isomeren Umlagerung nicht aufrecht erhalten werden kann. Das verschiedenartige Verhalten des Silbercyanids gegen Alkyl- und Acylverbb. läßt sich nicht durch die Tautomerie des Cyanwasserstoffs erklären. Die Nefsche Theorie gibt eine befriedigende Erklärung über die Isocyankonstitution der Alkalicyanide, sowie für dessen Rkk. Die Bildung der Isocyanide aus Silbercyanid erfolgt nicht durch Substitution, sondern durch einen additiven Prozeß. Durch eine vom Vf. angegebene Modifikation der Nefschen Theorie wurde gezeigt, daß die Anlagerung des Iso- bzw. Cyanradikals an das C- oder N-Atom von den elektrochemischen Bedingungen abhängig ist, und daß so beide Arten der Rkk. der Metallcyanide, sowie der Cyanwasserstoffsäure eine Erklärung finden. *Lg.*

Th. Schuhmacher. Über ein auch in toxikologischer Hinsicht interessantes Verhalten des Cyankaliums[2]). — Vf. beobachtete die bisher nicht bekannte Erscheinung, daß Glucose auch in *alkalischer* Lsg. HCN addiert und in Glucosecarbonsäure übergeht, eine Rk., die eine Erklärung gibt für die verschiedenen in der Literatur enthaltenen Angaben über die Möglichkeit des Nachweises von HCN in toxikologischen Fällen. Während der Verlauf der Rk. nicht durch Ermittelung der Menge des entwickelten NH_3 festgestellt werden konnte, ließ sich derselbe durch Titration des in der Lsg. noch vorhandenen HCN nach Volhard verfolgen. Zu 100 ccm HCN-Lsg. (10 ccm = 52,0 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg.) wurden 10 g Glucose, sowie 10 ccm $^1/_{10}$ n-Alkalilauge gegeben und die Mischung auf 200 ccm aufgefüllt. Je 20 ccm verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg.:

Nach 1 Tage	2 Tagen	4 Tagen	6 Tagen	8 Tagen
10	9,1	3,2	1,2	0

Über das Verhalten anderer Zuckerarten gibt die folgende Tabelle Aufschluß. Die darin angegebenen Zahlen bedeuten den Verbrauch an ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. durch 10 ccm Lsg. Bei Beginn der Versuche betrug der Verbrauch 49,2 ccm.

Nach	10 Proz. Glucose	20 Proz. Glucose	10 Proz. Fructose	10 Proz. Maltose	10 Proz. Galactose	10 Proz. Lactose
4 Stunden . .	24,0	8,1	37,0	35,2	8,0	44,0
1 Tage . . .	4,0	0,8	13,1	26,5	4,8	38,0
2 Tagen . . .	2,1	0	8,0	23,0	3,8	35,0
4 „ . . .	1,05	—	1,05	20,4	0	23,0
6 „ . . .	0	—	0	19,6	—	17,6

[1]) JB. f. 1892, S. 901; f. 1895, S. 1467. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1099—1105.

Ähnlich wie diese Zuckerarten verhalten sich Aceton und Formaldehyd. Die ferner angestellten Tierversuche bestätigten, daß die giftige CN-Gruppe in der mit Glucose vermischten Lsg. des KCN allmählich verschwindet. *Lg.*

Franz Bössner. Die Verwertung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen auf Blutlaugensalz, Ammoniak und Rhodanverbindungen. Nebst einem Anhang, enthaltend die neuen Methoden der nassen Cyangewinnung aus Leuchtgas [1]). — Das in einer knappen Form gehaltene Buch bietet für den Chemiker, der diesem Zweige der chemischen Industrie ferner steht, eine bequeme Handhabe, sich über eine Auswahl der wichtigeren Verfahren zur Aufbereitung der Gasreinigungsmassen zu unterrichten, was bisher dadurch erschwert wurde, daß die in der Literatur über diese Materie enthaltenen Angaben nur spärlich sind. Aus dem Inhalte sei neben den einleitenden Ausführungen über das Wesen, die Zusammensetzung, die Regenerierung und Analyse der Gasreinigungsmasse die Besprechung der folgenden Verfahren hervorgehoben: Schwefelextraktion; Auslaugen der wasserl. Ammoniak- und Rhodanverbb.; Überführung der unl. Cyanverbb. in l. vermittelst Kalk oder Alkali; Darst. von schwefelsaurem Ammonium, konz. Ammoniakwasser und Salmiak; Weiterverarbeitung der Roh- und Feinlaugen auf Kalium- und Natriumferrocyanid; Rhodangewinnung. Im Anschluß hieran ist eine Übersicht über einige auf die Verarbeitung von Gasmasse bezügliche Patente gegeben. Ein besonderer Abschnitt ist der Besprechung der Verfahren zur Cyangewinnung aus Leuchtgas auf nassem Wege gewidmet. *Lg.*

Ed. Donath. Notiz zur Bildung von Ferrocyan aus Gaswasser [2]). — Die beim Auskristallisieren von kohlensaurem Ammonium aus dem sogenannten konz. Gaswasser bei niedriger Temperatur erhaltene Mutterlauge, die die am leichtesten l. NH_3-Verbb., besonders Cyanide und Sulfide, unter Umständen auch Ferrocyanide enthält, ergibt beim Versetzen mit roher konz., As- und Fe-haltiger Salzsäure einen zum größten Teil aus Berlinerblau bestehenden Schlamm. Digeriert man diesen nach dem Trocknen mit roher, konz. Salzsäure, so bleiben Schwefelarsen und teerige Bestandteile zurück, während Berlinerblau in Lsg. geht und daraus nach dem Filtrieren durch Verdünnen mit W. abgeschieden werden kann. *Lg.*

J. Matuschek. Über die Darstellung eines wasserlöslichen Berlinerblaues [3]). — Beim Erhitzen von rotem Blutlaugensalz und Oxalsäure in wäss. Lsg. tritt unter Entw. von HCN zunächst Braunfärbung ein, die bei weiterem Behandeln auf dem Wasserbade in eine Blaufärbung übergeht. Der dabei entstehende blaue Körper ist in W. l. und besteht nach der Analyse aus Berlinerblau. Die Umsetzung verläuft im Sinne der Gleichung:

$$7\,[Fe_2(CN)_6 \,.\, 6\,KCN] + 42 \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 3\,H_2O = 2\,Fe_7(CN)_{18} + 42 \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOK \end{array} + 48\,HCN + 3\,O.$$ *Lg.*

---

[1]) Oktav. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig u. Wien, 1903, 93 S. — [2]) J. f. Gasbel. 44, 880—881; Ref. Chem. Centr. 73, I, 146. — [3]) Chemikerzeit. 26, 92—93.

J. Matuschek. Beiträge zur Kenntnis des „Ferriferrocyanids“ [1]). — Läßt man auf eine wäss. Lsg. von Ferrocyankalium Oxalsäure bei Ggw. von Luft und Licht einwirken, so erfolgt eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$7\,[Fe(CN)_2.4\,KCN] + 28\,(COOH)_2 + 2\,O = [Fe(CN)_6]_3.(Fe_2)_2 + 24\,HCN + 28\,\begin{matrix}COOH\\|\\COOK\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Je nach den Bedingungen — Temperatur, Konzentration, Einleiten von O — nimmt der Niederschlag eine mehr oder weniger blauviolett kupferglänzende Färbung an, die besonders beim Trocknen hervortritt. Die Zus. entspricht der des Berlinerblaues. *Lg.*

B. Grützner. Titration des Blutlaugensalzes mit Kaliumpermanganat [2]). — Bei der titrimetrischen Bestimmung des Ferrocyankaliums mit $KMnO_4$ nach E. de Haën erhält man fast immer Werte, die bis zu 0,8 Proz. voneinander abweichen. Die Differenz beruht zum Teil darauf, daß der Oxydationsvorgang nicht, wie allgemein angenommen wird, ausschließlich nach der Gleichung $5\,K_4FeCy_6 + KMnO_4 + 8\,HCl = 5\,K_3FeCy_6 + 6\,KCl + MnCl_2 + 4\,H_2O$ verläuft, sondern daß, worauf schon Mohr hingewiesen hat, eine durch eine Nebenrk. bewirkte Trübung auftritt. Vf. stellte die Bedingungen fest, unter denen diese Trübung entsteht; sie tritt in um so geringerem Maße auf, je größer der Überschuß an zugesetzter H_2SO_4 ist. Der die Trübung verursachende Körper wurde in einer Menge von 10 g hergestellt und seine Zus. ermittelt. Er stellt ein hellgraues Pulver mit einem Stich ins Fleischfarbene dar und besteht aus *Ferrocyanmangankalium*, $K_2MnFeCy_6 + 1^1/_2\,H_2O$. Die Entstehung dieser Verb. bei der Titration von K_4FeCy_6 mit $KMnO_4$ wird dadurch erklärt, daß sich das durch Reduktion des $KMnO_4$ gebildete $MnSO_4$ mit noch unverbrauchtem K_4FeCy_6 nach der Gleichung $MnSO_4 + K_4FeCy_6 = K_2SO_4 + K_2MnFeCy_6$ umsetzt. Die schwere Löslichkeit des Ferrocyanmangankaliums in verd. schwefelsaurer Lsg. ist der Grund für die auftretende Trübung. Die Schwierigkeit, den Endpunkt der Titration an der Farbenänderung zu erkennen, trägt in erheblichem Maße zu den unsicheren Endresultaten bei. *Lg.*

Erwin Rupp und Albert Schiedt. Über die Jodometrie von Ferro- und Ferricyaniden [3]). — Die Angabe der Lehrbücher, daß *Ferrocyankalium* nur durch Cl und Br, nicht aber durch J oxydiert werde, ist nach den Versuchen der Vff. nicht richtig. Wendet man einen Überschuß an $^1/_{10}$ n-Jodlsg. an, den man nachher mit Thiosulfatlsg. zurücktitriert, so erfolgt die Oxydation quantitativ nach der Gleichung $K_4Fe(CN)_6 + J = K_3Fe(CN)_6 + KJ$. Die Oxydationsdauer ist von der Rk. der Lsg. abhängig; am raschesten, und zwar innerhalb 15 bis 20 Min., verläuft die Oxydation bei Ggw. von $NaHCO_3$; in neutraler Lsg. ist sie erst nach einer Stunde beendet. Läßt man indessen zu lange — mehrere Stunden — einwirken, so werden zu hohe Werte erhalten. In essig- und weinsaurer Lsg. verläuft die Oxydation nur bei 20 Min. langer Einw.

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 41—43. — [2]) Arch. Pharm. **240**, 69—73. — [3]) Ber. **35**, 2430—2434.

in gelinder Wärme vollständig. Bei der titrimetrischen Bestimmung des *Ferricyankaliums* verfährt man in der Weise, daß man das Salz zu Ferrocyankalium red. und dieses nach dem vorstehenden Verfahren volumetrisch bestimmt. Als Reduktionsmittel erwiesen sich hierfür das von anderen Autoren bereits vorgeschlagene $FeSO_4$ in alkalischer Lsg. und H_2O_2 als besonders geeignet. *Lg.*

O. Bernheimer und F. Schiff. Beiträge zur Bestimmung des Blaues in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse [1]). — Das auf der Titration mit $CuSO_4$ beruhende Knublauchsche Verfahren verläuft nicht immer gleichmäßig, da sich neben Ferrocyankupfer auch Kaliumferrocyankupfer bildet. Vff. prüften die Frage, ob sich der Blaugehalt aus dem Fe-Gehalt des aus der Masse abgeschiedenen gereinigten Berlinerblaues bestimmen läßt, und ermittelten zu dem Zweck den Blaugehalt von 5 Gasreinigungsmassen einerseits nach Knublauch, andererseits durch Glühen des nochmals abgeschiedenen Berlinerblaues. Dabei ergab das letztere Verfahren stets höhere Werte. Auf Grund der zur Erklärung dieser Differenz angestellten weiteren Versuche läßt sich ein Urteil über die Genauigkeit der beiden Verfahren nicht abgeben. *Lg.*

R. Schwartz. Über die Bestimmung des Berlinerblaues in ausgebrauchten Gasreinigungsmassen [2]). — Bei der Ermittelung des Blaugehaltes ist zunächst eine Extraktion der Masse mit einem Gemisch von Na_2CO_3- und NaOH-Lsg. erforderlich. Eine hierfür bestimmte Vorrichtung wird beschrieben. Für die schließliche Bestimmung des Blaues ist das gravimetrische Verfahren — Überführung des mit HCl gefällten Berlinerblaues in Fe_2O_3 durch Glühen — dem titrimetrischen nach Knublauch vorzuziehen. *Lg.*

H. Lührig. Zur Bestimmung des Berlinerblaues in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse [3]). — Die Frage, welches Verfahren — Titration mit $CuSO_4$, oder die Bestimmung des Fe in der ferrocyanhaltigen Lauge, oder schließlich die Bestimmung des N-Gehaltes des abgeschiedenen Berlinerblaues — die richtigsten Werte liefert, läßt sich einstweilen nicht entscheiden, da einerseits die Kenntnis über die Zus. der verschiedenen neben den bekannten Salzen in den Massen vorkommenden Verbb. mangelhaft ist, andererseits die Massen selbst in ihrer Zus. verschieden sind. Liegen reine Salze vor, so ergeben sich nach diesen Methoden übereinstimmende Werte, wie Vf. durch Versuche mit sorgfältig gereinigtem Raseneisenerz zeigte, dem eine bekannte Menge $K_4Fe(CN)_6$ zugesetzt worden war. Bei der Untersuchung mehrerer Gasreinigungsmassen fiel das Ergebnis je nach der angewandten Methode verschieden aus, und zwar waren die nach dem Verfahren von Knublauch gefundenen Werte fast durchweg am niedrigsten. Im Anschluß daran teilt Vf. die allgemeine Zus. einer Anzahl von Gasreinigungsmassen mit. *Lg.*

Ch. Coffignier. Über die Löslichkeit von Berlinerblau unter gewissen Bedingungen [4]). — Beim Behandeln von Berlinerblau mit HCl (22° Bé) lösen sich nur geringe Mengen, beim Erhitzen geht mehr in

[1]) Chemikerzeit. 26, 227—228. — [2]) Daselbst, S. 874—875. — [3]) Daselbst, S. 1039—1041. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 696—699.

Lsg. Läßt man eine Lsg. stehen, die mehr als 2 g im Liter gelöst enthält, so scheidet sich Ferrocyanwasserstoffsäure ab. Erheblich größere Mengen von Berlinerblau lassen sich lösen, wenn man HCl mit der gleichen Raummenge von Alkoholen der Fettreihe mischt. So lassen sich in Gemischen mit Propyl- und Isobutylalkohol bis zu 20 g Berlinerblau in 1 Liter lösen. Noch besser eignet sich ein Gemisch von HCl mit Amylalkohol, in dem 40 g gelöst werden können. Übersteigt die gelöste Menge jedoch 20 g, so bilden sich zwei Schichten. Die Lsgg. sind mehrere Wochen haltbar, setzt man geringe Mengen W. hinzu, so entsteht in allen Fällen ein Niederschlag von Berlinerblau. *Lg.*

G. Wyrouboff. Über die Löslichkeit des Berlinerblaues [1]. — Bemerkungen zu der Abhandlung von Coffignier (vgl. vorstehendes Referat). Die Fortsetzung der Untersuchung wird möglicherweise die Vorgänge beim Lösen des Berlinerblaues in HCl aufklären. *Lg.*

P. Chrétien. Über die Verbindungen der Cyankomplexe mit den Aminen der Fettreihe [2]. — Durch Sättigung von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure mit primärem, sekundärem und tertiärem Isoamylamin wurde eine Reihe von gut kristallisierten Salzen erhalten. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure bildet *primäres Isoamylamin* ein saures und ein neutrales Salz: $FeCy_6H_4, 2C_5H_{11}NH_2, H_2O$ und $FeCy_6H_4, 4C_5H_{11}NH_2$; ersteres bildet große Kristalle von schwach gelblicher Farbe, letzteres weiße Lamellen. Beide Salze sind l. in W. und A. Ferricyanwasserstoffsäure gibt ebenfalls zwei Salze: $FeCy_6H_3, 2C_5H_{11}NH_2$ und $FeCy_6H_3, 3C_5H_{11}NH_2$, jenes ist von rötlich gelber, dieses von gelber Farbe. *Sekundäres Isoamylamin* gibt mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen weißen Niederschlag, in W. und A. wl. Aus Methylalkohol kristallisiert er in schönen kubischen, farblosen Kristallen, die in Berührung mit Luft schnell grün werden. Ihre Zus. ist $FeCy_6H_4(C_5H_{11})_2NH$. Mit Ferricyanwasserstoffsäure entstehen ein neutrales und ein saures Salz: $FeCy_6H_3, 3(C_5H_{11})_2NH$ und $FeCy_6H_3, 2(C_5H_{11})_2NH$, beide in W. und A. l. Mit *tertiärem Isoamylamin* wurden folgende Salze hergestellt: $FeCy_6H_4, (C_5H_{11})_3N$, weißer, schwer l. Niederschlag; $FeCy_6H_3, 3(C_5H_{11})N$ und $FeCy_6H_3, (C_5H_{11})_3N, H_2O$, beide von gelber Farbe. *Lg.*

Juan Fages. Über die Einwirkung der Sulfite auf Nitroprussiate (Reaktion von Boedeker [3]). — Zum Nachweis von Sulfiten dient die Rotfärbung, die die Sulfite beim Versetzen mit einer nitroprussidnatriumhaltigen $ZnSO_4$-Lsg. geben; ein geringer Zusatz von Ferrocyankalium erhöht die Empfindlichkeit der Rk. In sauren Lsgg. tritt die Färbung nicht ein; zur Neutralisation eignet sich am besten $NaHCO_3$. Diese von Boedeker [4] aufgefundene Rk. hat Vf. näher geprüft und ist dabei zu folgendem Ergebnis gekommen. Der rote Körper entsteht durch Umsetzung des Sulfits und Nitroprussidzinks. Die Fähigkeit, mit Sulfiten einen roten Körper zu bilden, kommt außer dem Nitroprussidzink den Nitroprussiaten des Ni, Co, Mn, Cu, Pd, FeO u. a. zu. Der rote Körper ist unbeständig; W., Alkalien und Säuren zerstören ihn. Er stellt anscheinend ein Additionsprod. eines Nitroprussiats mit Sulfit dar; jeden-

---

[1] Bull. soc. chim. [3] 27, 940—941. — [2] Compt. rend. 135, 901. — [3] Daselbst 134, 1143—1145. — [4] Ann. Chem. u. Pharm. 117, 193; JB. f. 1861, S. 825.

falls verhält er sich wie ein Gemisch dieser Verbb. Ferrocyankalium nimmt an der Bildung des Körpers nicht unmittelbar teil. Seine, die Empfindlichkeit der Rk. steigernde Wirkung beruht darauf, daß es einen schädlichen Überschuß des $ZnSO_4$ durch Fällung beseitigt; überschüssiges Ferrocyankalium wirkt indessen ebenfalls schädlich. Es kann durch jede andere Verb. ersetzt werden, die Zink fällt, falls diese Verb. nicht mit Sulfit und Nitroprussiat reagiert und die neutrale Rk. der Lsg. nicht verändert, z. B. durch einen kleinen Überschuß an Nitroprussidnatrium selbst. *Lg.*

Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster und Grüneberg, A.-G. in Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von cyansaurem Kali. [D. R.-P. Nr. 125572][1]). — Behandelt man die Abfallsalze der CNK-Darst. bei nicht über 60° mit unzureichenden Mengen W., so geht hauptsächlich K_2CO_3 in Lsg., während CNOK und CNK ungelöst bleiben. Maischt man diesen Rückstand zwischen + 5° und — 18° mit unzulänglichen Mengen W. ein, so kann man bei dieser Temperatur alles *CNK* in Lsg. bringen, während reines *CNOK* zurückbleibt. *Gthr.*

Alfred Senier und Thomas Walsh. Die Polymerisation der Cyansäure: Cyanursäure und Cyamelid[2]). — Die flüssige Cyansäure wandelt sich bekanntlich bei 0° in eine weiße Masse um, die nicht, wie allgemein angenommen wird, ausschließlich aus Cyamelid besteht, sondern außerdem Cyanursäure enthält. Durch Behandeln mit W., in dem Cyanursäure l. ist, läßt sich Cyamelid rein darstellen. Seine Löslichkeit in W. wurde bei 15° zu 0,01, die der Cyanursäure zu 0,145 bis 0,160 Proz. gefunden. Auf Cyamelid wirkt PCl_5 nicht ein. *Lg.*

Erwin Rupp und Albert Schied. Über die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs[3]). — Während $^1/_{10}$ n-Jodlsg. auf neutrale Rhodanidlsgg. nicht oder nur ganz unbedeutend einwirkt, reagiert sie auf bicarbonatalkalisch gemachte Rhodanidlsgg. augenblicklich; erst gegen Ende der Rk. tritt eine erhebliche Verlangsamung ein. Eine direkte Titration ist daher nicht ausführbar. Läßt man aber einen gemessenen Überschuß an $^1/_{10}$ n-Jodlsg. bei Ggw. von $NaHCO_3$ einwirken, so ist die Rk. nach $^1/_2$ Stde. beendet. Die Umsetzung verläuft im Sinne der Gleichung $KSCN + 8J + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HJ + KJ + JCN$. Als Indicator kann Stärke nicht verwendet werden, da diese mit Jodcyan ebenfalls Blaufärbung gibt. Man titriert daher auf farblos, indem man durch geeignete Bemessung der Titrationsfl. dafür sorgt, daß die Konz. an Jodcyan, welches bei Ggw. von KJ einen leichten Stich der Lsg. ins gelbliche verursacht, nicht zu sehr anwächst. Die Methode läßt sich auch verwenden, wenn Lsgg. vorliegen, die neben HCNS auch HCN und HCl enthalten. In diesem Falle wird zunächst in einem Teile der Lsg. der Gesamtverbrauch aller drei Bestandteile an $^1/_{10}$ n-Silbernitratlsg. bestimmt; ein anderer Teil der Lsg. wird durch Kochen mit Weinsäure von HCN befreit, wobei HCNS nicht angegriffen wird, und dann in demselben nach Volhard die Summe von HCNS + HCl ermittelt. Der Gehalt an HCNS wird in einem ebenfalls von HCN befreiten Anteile nach dem eingangs beschriebenen Verfahren bestimmt. *Lg.*

---

[1]) Patentbl. 23, 3. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 290—291. — [3]) Ber. 35, 2191—2195.

A. Thiel. Zur Jodometrie des Rhodanwasserstoffs [1]). — Das von Rupp und Schied (vgl. vorstehendes Referat) angegebene Verfahren zeigt einige Mängel, die hauptsächlich darin bestehen, daß die titrierbare Menge Rhodan nach oben hin beschränkt, und daß Stärke als Indicator nicht anwendbar ist. Diese Übelstände sind durch die Bildung von Jodcyan bedingt, daß sich in schwach alkalischer und neutraler Lsg. sehr langsam, in saurer Lsg. sehr rasch nach der Gleichung $CNJ + J' \longrightarrow J_2 + CN'$ umsetzt. Unter Zugrundelegung dieser Rk. hat Vf. das Verfahren der jodometrischen Rhodanbestimmung folgendermaßen umgestaltet, wobei die erwähnten Mängel beseitigt werden. Das Rhodanid wird zunächst in bicarbonathaltiger Lsg. mit Jod behandelt, bis die Rk. $CNS' + 4J_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4'' + 7J' + 8H^{\cdot} + CNJ$ beendet ist, was nach 4 Stdn. der Fall ist. Dann wird durch Zusatz überschüssiger Salzsäure die Rk. $CNJ + J' \longrightarrow J_2 + CN'$ eingeleitet, die sehr schnell verläuft. Das unverbrauchte Jod wird mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärke als Indicator zurücktitriert. Der Endzustand wird also durch die in zwei Phasen verlaufende Rk. $CNS' + 3J_2 + 4H_2O \longrightarrow SO_4'' + 6J' + 8H^{\cdot} + CN'$ bedingt. Wie die angeführten Versuche zeigen, ist das Verfahren sehr genau. *Lg.*

Silicium.

H. Moissan und S. Smiles. Über einige neue Eigenschaften des amorphen Siliciums [2]). — Das bei der Zers. von Si_2H_6-Dämpfen durch Induktionsfunken sich abscheidende amorphe Si besteht aus wolligen Fasern von der Farbe des hellen Milchkaffees. Bei gewöhnlicher Temperatur red. es $KMnO_4$- und $CuSO_4$-Lsg. langsam, bei 100° rasch. Ebenso wird eine auf 50 bis 60° erwärmte Lsg. von $HgCl_2$, sowie eine stark verd. sd. Lsg. von $AuCl_3$ red. Die Tatsache, daß das durch Zers. von Si_2H_6 hergestellte amorphe Si reduzierende Eigenschaften zeigt, während das nach dem Verfahren von Vigouroux [3]) bereitete Si diese nicht aufweist, ist offenbar auf die feine Verteilung des ersteren Körpers zurückzuführen. *Lg.*

P. Lebeau. Einwirkung einiger Reagenzien auf amorphes Silicium [4]). — Amorphes Silicium wird, selbst wenn es in sehr fein verteiltem Zustande vorliegt, von den bei der Analyse von Gußeisen und Stahl meist gebräuchlichen Reagenzien — 10%ige Lsg. von $CuCl_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2 + NH_4Cl$, $CuCl_2 + KCl$, CrO_3, sowie einem Gemisch gleicher Teile HNO_3 und W. — nicht angegriffen. Ist daher der beim Auflösen von Gußeisen und Stahl hinterbleibende Rückstand frei von Si, so kann man, da auch $FeCl_2$- und $FeCl_3$-Lsg. keine Einw. ausüben, annehmen, daß Si in gebundener Form vorhanden war. *Lg.*

H. Moissan und S. Smiles. Darstellung und Eigenschaften eines neuen Siliciumwasserstoffs [5]). — Beim Erhitzen eines Gemisches von Si und Mg in Mengen, die der Formel $SiMg_2$ entsprechen, entsteht ein

[1]) Ber. 35, 2766—2768. — [2]) Compt. rend. 134, 1552—1553; Bull. soc. chim. [3] 27, 1198. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 12, 5 ff.; JB. f. 1897, S. 957. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 42—44. — [5]) Compt. rend. 134, 569—575; Bull. soc. chim. [3] 27, 1190—1195; Ann. chim. phys. [7] 27, 5—16.

Prod., das aus mehreren Magnesiumsiliciden besteht. Versetzt man dieses mit verd. HCl und leitet das entweichende Gas durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr, so scheidet sich ein fester Körper ab, der bei steigender Temperatur in ein Gas und eine farblose, leicht bewegliche Fl. übergeht. Letztere stellt einen bisher nicht bekannten Siliciumwasserstoff von der Formel Si_2H_6 dar. Sdp. $+52^0$. D. > 1. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrt er in Kristallen, die bei -138^0 wieder schmelzen. In Berührung mit Luft verbrennt Si_2H_6 mit weißer, stark leuchtender Flamme unter Abscheidung von amorphem Si und von SiO_2. Mit Cl-Gas vereinigt sich Si_2H_6 unter Flammenerscheinung; auf 250^0 erhitzt, erfolgt Zerfall in Si und H. Wäss. KOH-Lsg. bildet unter Entw. von H Kaliumsilikat, Lsgg. von $HgCl_2$, $AuCl_3$ und $AgNO_3$ werden red. Verdampft man eine kleine Menge Si_2H_6 in einer Atm. von H, so nimmt dieser die Eigenschaft an, bei Berührung mit Luft sich freiwillig zu entzünden. *Lg.*

H. Moissan und S. Smiles. Neue Untersuchungen über den flüssigen Siliciumwasserstoff Si_2H_6 [1]). — Die Dampfd. wurde nach Gay-Lussac ermittelt und beträgt 2,37, wodurch die Formel Si_2H_6 bestätigt wird. Beim Erhitzen auf 100^0 findet eine Zers. nicht statt. Setzt man aber den Dampf von Si_2H_6 unter vermindertem Druck den Induktionsfunken aus, so zers. er sich innerhalb 15 bis 20 Minuten vollständig, wobei sich amorphes Si in langen Fasern abscheidet. Si_2H_6 ist ll. in Siliciumäthyl, l. in W.; in dieser Lsg. wird es infolge des gelösten O allmählich oxydiert. Es red. wäss. $FeCl_3$-Lsg. unter Abscheidung eines in verd. HCl unl. braunen Körpers, Indigolsg. unter Bildung eines grünen Niederschlages, ferner $KMnO_4$, sowie $K_2Cr_2O_7$. Läßt man gasförmiges Si_2H_6 in warmem Bromwasser aufsteigen, so bedeckt sich jede Blase mit einer Schicht von SiO_2, ähnlich verhält sich konz. HNO_3. Konz. HCl und H_2SO_4 wirken nicht ein, letztere entzieht den Si_2H_6-Dämpfen jedoch den beigemengten Wasserdampf, wodurch die Fähigkeit, mit Luft zu explodieren, noch gesteigert wird. Mit CCl_4, sowie Schwefelhexafluorid vereinigt er sich unter Flammenerscheinung. *Lg.*

Henri Moissan. Über ein neues Darstellungsverfahren des Siliciumwasserstoffs Si_2H_6 [2]). — Während Lithiumsilicid mit trockenem HCl-Gas neben LiCl Siliciumchlorid und H liefert, bildet es bei der Einw. auf verd. HCl nur H; der primär gebildete Siliciumwasserstoff wird durch das gleichzeitig entstehende Alkali zers. Anders verhält sich konz. HCl. Läßt man Li_2Si_6 langsam auf diese einwirken, so entsteht Si_2H_6 in reichlicherer Menge und kann mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert werden. *Lg.*

R. S. Hutton. Über das Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen [3]). — Eine Reduktion der SiO_2 im geschmolzenen Zustande tritt nicht ein, wenn durch den elektrischen Ofen ein schwacher Luftstrom geleitet wird. Die geschmolzene SiO_2 bleibt vollkommen klar. Man kann ihr durch geeignete Unterlagen, für die sich aschefreie Kohle, besonders die im elektrischen Ofen erzeugte graphitische Kohle eignet, verschiedene Formen geben. *Lg.*

---

[1]) Compt. rend. **134**, 1549—1552; Bull. soc. chim. [3] **27**, 1195—1198. — [2]) Compt. rend. **135**, 1284. — [3]) Chem. News **85**, 159—160.

Th. Gross. Elektrolytische und chemische Versuche über Silicium[1]). — Reines, gefälltes und stark geglühtes SiO_2 wurde mit KOH in einem Silbertiegel geschmolzen und durch die Schmelze ein Strom von 10 bis 35 Amp. geleitet. Zur Beseitigung von losgerissenen Kohleteilchen wurden diese mit KNO_3 oxydiert. Die Untersuchung der Schmelze ergab, daß ein wesentlicher Teil der SiO_2 verschwunden war, und daß „ein höchstwahrscheinlich kohlenstoffhaltiger Körper von eigentümlichen Eigenschaften erhalten wurde, aus dem sich durch Glühen mit $KClO_3$ eine neue, vorläufig nicht weiter zerlegbare Substanz abscheiden ließ". Wurden der SiO_2-KOH-Schmelze Graphit und KNO_3 zugesetzt, so resultierte eine ähnliche graue, pulverige, unschmelzbare Substanz, die in HCl, HF und Königswasser unl. war. *Lg.*

J. M. van Bemmelen. Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure. Die Absorption. 7. Abhandlung[2]). — Vf. suchte die aus den mikroskopischen Beobachtungen Bütschlis[3]) von diesem abgeleiteten Folgerungen durch die Bestimmung der D. des Gels, sowie durch Messung mikroskopischer Parzellen nach mehr oder weniger langem Glühen zu bestätigen. Das Ergebnis dieser ausführlich mitgeteilten Versuche faßt er folgendermaßen zusammen: „1. Das spez. Gew. der Substanz, welche im Hydrogel der Kieselsäure die Wände des Gewebes bildet, nachdem der Umschlag im Punkte O der Entwässerungskurve stattgefunden hat, übersteigt die Zahl 2,2 (ungefähr 2,5 bis 3,0). Dies entspricht höchstwahrscheinlich einer Zusammenziehung der Substanz, wenn sie mit W. gesättigt wird. 2. Das spez. Gew. dieser Substanz beträgt 2,2, nachdem der Gel geglüht ist. Sie zieht sich also nicht mehr zusammen, wenn sie mit W. gesättigt wird. Nur die Hohlräume füllen sich. 3. Durch das Glühen wird das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz, wodurch es mit W. eine feste Lsg. bildet, allmählich aufgehoben. Außerdem zieht sich das ganze Gewebe derart zusammen, daß die Hohlräume allmählich verschwinden; dabei wird dasjenige Absorptionsvermögen, wodurch diese Höhlen Wasserdampf anziehen, zu gleicher Zeit allmählich aufgehoben. In gewissen Fällen können wahrscheinlich Hohlräume in geringer Menge zeitlich bestehen bleiben und durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes vom Zutritt des W. abgeschlossen werden." *Lg.*

E. Jordis. Über Kieselsäure, Alkali- und Erdalkalisilikate. [Nach Versuchen von E. H. Kanter][4]). — Versetzt man verd. Natriumsilikatlsgg. mit HCl und unterwirft die Lsg. der Dialyse, so erhält man eine reine Lsg. bei täglichem Wasserwechsel erst nach 6 Wochen. Chlor verschwindet bereits nach 8 bis 10 Tagen, Natrium bleibt jedoch viel hartnäckiger zurück. Die so erhaltene Lsg. ist scheinbar unbegrenzt haltbar; sie koaguliert weder durch CO_2 oder Säuren, noch durch Alkalien, läßt sich aber durch Eindampfen nicht konz., da sie bei einem Gehalte von 1,5 Proz. plötzlich gerinnt. Filtriert man eine durch Dialyse er-

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 9, 99—101; Ref. Chem. Centr. 73, II, 686. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 265—279; Archives néerland. sc. exact et nat. [2] 6, 607—624. — [3]) Verhandl. Heidelb. Naturhist. Vereins, N. F., S. 341. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 678—684.

haltene $1^1/_2$ %ige Lsg., so bleibt die Kieselsäure auf dem Filter zurück, und das Filtrat enthält kaum 0,05 Proz. SiO_2. Diese, sowie weitere Versuche zeigen, daß eine kolloidale Form der Kieselsäure nicht besteht, und daß reine Kieselsäure in W. sehr schwer l. ist. Was man bisher für kolloidale Lsgg. der Kieselsäure angesehen hat, sind saure Alkaliverbb. oder Säuresalze. Da Kieselsäure durch Zusatz von geringen Mengen Alkali sowohl, wie durch Säure in Lsg. gehalten werden kann, so ist anzunehmen, daß sie ein amphoterer Elektrolyt ist, eine Annahme, die eine weitere Stütze erhält durch den Nachweis der Existenz in der Glühhitze beständiger Chlorverbb., sowie ferner durch Leitfähigkeitsmessungen. Die Dialyse von Natriumsilikat verläuft nicht nach der Gleichung $Na_2SiO_3 + 2H_2O \leftrightarrows 2NaOH + H_2SiO_3$, sondern nach der Gleichung $2Na_2SiO_3$, aq $\rightleftarrows$ $2NaOH + Na_2Si_2O_5$, aq. Bei der Dialyse einer Lsg. von SiO_2 in $NaOH$ im Verhältnis 1 : 1 ging sämtliche SiO_2 durch die Membran; das Salz $Na_2Si_2O_5$, *Natriumpyrosilikat*, ist also ein Kristalloid. Wie sich durch Leitfähigkeitsmessungen feststellen ließ, sind auch *Ammoniumsilikate* existenzfähig. Durch Umsetzung von Natriumsilikat- und Erdalkalichloridlsgg. erhält man stets alkalihaltige *Erdalkalisilikate*. In reiner Form erhält man diese Verbb. als kleinkristallinische Pulver durch Umsetzung reiner Kieselsäure mit reinen Ätzerden in möglichst konz. Lsg. Während Gallerten von Kieselsäure immer Metasilikate der Formel $Me^{II}SiO_3 . xH_2O$ ergaben, gab eine aus Gallerte entstandene feste Kieselsäure das Ba-Salz einer Tetrasäure: $(BaO)_3 . (SiO_2)_4 . 4H_2O$. Infolge von Polymerisation des Säurerestes zu Pyrosäuren erleiden diese Silikate beim Kochen mit W. eine Zers., indem in die Laugen zunehmend basischere, in die Bodenkörper zunehmend saurere Körper eingehen, bis schließlich reine Kieselsäure übrig bleibt. Die reinen kristallisierten Meta- oder Pyrosilikate sind sehr beständig, auch gegen CO_2. *Lg.*

A. Brun. Über den Schmelzpunkt der Mineralien und über einige sich daraus ergebende petrographische und synthetische Folgerungen [1]). — Die von Doelter [2]) durchgeführten Versuche weichen sowohl hinsichtlich der angewendeten Methode, als auch in den Resultaten von jenen des Vfs. ab. Bei seinen Versuchen nahm Vf. die Erhitzung in einer geschlossenen Muffel vor, die Temperaturbestimmung geschah mittels Segerkegeln. Der verwendete Ofen und die Arbeitsweise werden an der Hand einer Abbildung beschrieben; die ermittelten *Smpp. der Mineralien*, wie das Verhalten der untersuchten Prodd. vor Eintritt des Smp. werden in übersichtlicher Anordnung angegeben. Für den Petrographen und Kristallographen ist nicht der Punkt von Interesse, bei welchem das Mineral schm., sondern die Temperatur, bei welcher die kristallinische Struktur zerstört wird. Denn diese gestattet einen Schluß auf die Bildungsbedingungen des betreffenden Minerals. *Dz.*

C. Doelter. Neue Bestimmungen von Schmelzpunkten [3]). — Bei der Weiterführung seiner Versuche [4]) verwendete Vf. einen elektrischen Ofen von Heraeus. Folgende *Smpp.* wurden bestimmt:

---

[1]) Arch. ph. nat. [4] 13, 352—361. — [2]) JB. f. 1901, S. 333. — [3]) Tschermacks Mitt. 21, 23; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1124. — [4]) Tschermacks Mitt. 20, 210; JB. f. 1901, S. 333.

Melanit	920°	Oligoklas	1120°
Ägyrin	925°	Labrador	1125°
Lepidolith	930°	Biotit von Miass	1130°
Gastaldit	1025°	Anorthit	1132°
Hornblende (Fe-reich) von Luckow	1065°	Sanidin	1130°
Eläolith	1080°	Mikroklin	1155°
Augit von Sasbach	1085°	Mejonit	1155°
Hornblende (Fe-ärmer) von Luckow	1085°	Orthoklas	1175°
Zoisit	1090°	Magnetit	1185°
Epidot	1090°	Hyperstehn von St. Paul	1185°
Granat von Traversella	1090°	Muscovit	1230°
Augit von Arendal	1095°	Strahlstein von Pfitsch	1230°
Nephelin	1095°	Wollastonit	1220°
Diallag von Le Prex	1095°	Meroxen vom Vesuv	1235°
Grossular von Auerbach	1110°	Pleonast	1240°
Albit	1110°	Leucit	1300°
		Olivin	1350°
		Bronzit	1400°

Für *Gesteine* wurde gefunden:

	Weichwerden	flüssig		Weichwerden	flüssig
Granit, Predazzo	1160°	—	Limburgit, Kaiserstuhl	1000°	1060°
Monzonit „	1125°	1190°	Phonolith, Brüx	1060°	1090°
Vesuvlava	1060°	1090°	Nephelinsyenit, St. Vincent	1060°	1100°
Ätnalava	970°	1040°			
Basalt, Remagen	1020°	1075°			

Dz.

F. Sestini. Wirkung des Wassers auf natürliche Silikate[1]). — Zerkleinerte Kristalle des *Augits* vom Vesuv wurden unter ständiger Bewegung 50 Stunden lang mit W. in Berührung gelassen. Dabei trat eine Zers. eines kleinen Tls. des Minerals ein, indem sich eine weiße, pulverige, in HCl und H_2SO_4 l. Substanz abschied, und ein anderer Tl. gelöst blieb. Die weiße Substanz enthielt relativ mehr Al_2O_3 und Fe_2O_3 als der Augit, der l. Tl. bestand zum größten Tle. aus einem Orthosilikat von Ca und Mg mit FeO. Durch Einw. von CO_2 und O verwandeln sich diese Substanzen in Carbonate und Fe_2O_3 und sodann in flockige SiO_2. *Diopsid* und *Tremolit* verhielten sich ähnlich wie Augit. Die natürlichen Metasilikate werden daher von Wasser unter Bildung von zwei Reihen von Verbb. zers.; in der einen finden sich in W. l. Ca-Mg-Silikate, in der anderen unl. Mischungen von Al-Silikaten mit Fe_2O_3 usw. *Lg.*

F. W. Clarke und George Steiger. Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf verschiedene Silikate[2]). — Bereits früher[3]) zeigten Vff., daß sich NH_4Cl gegen einzelne Silikate verschieden verhält. So wurden aus *Analcim*, *Leucit*, *Natrolith* und *Skolacit* neue Salze erhalten, in denen das Alkali und das Ca des ursprünglichen Minerals durch NH_4 ersetzt waren, während *Prehnit* überhaupt nicht angegriffen und *Pectolith* unter Entstehen freier SiO_2 vollkommen zers.

[1]) Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1900; Proc. Verb. **12**, 127—136; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 439—440. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 338—352; Sill. Amer. J. [4] **13**, 27—38. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 135; **24**, 139.

wurde. Die früheren Arbeitsbedingungen wurden auch bei diesen Untersuchungen, die sich auf einige andere Silikate erstreckten, beibehalten; das trockene, fein gepulverte Mineral wurde mit der vierfachen Menge NH_4Cl im zugeschmolzenen Rohre 5 bis 6 Stunden auf 350° erhitzt. Ebenso wie die früher untersuchten Zeolithe wird *Stilbit* in ein NH_4-Salz verwandelt, indem Na und Ca als Chloride entfernt werden und NH_4 an ihre Stelle tritt. *Heulandit* und *Chabasit* verhalten sich ähnlich; die Menge des ausgetauschten Alkalis war bei diesen jedoch etwas kleiner als beim Stilbit. Beim *Thomsonit* erfolgt die Umwandlung in ein NH_4-Salz in noch geringerem Maße, es wurde nur ein wenig Ca und etwa die Hälfte des vorhandenen Na entfernt. Außer den vorstehenden, zur Gruppe der Zeolithe gehörenden Mineralien wurden Silikate anderer Gruppen untersucht. Die Eisensilikate *Ilvait*, *Riebeckit* und *Ägirin* reagieren gegen NH_4Cl verschieden, ersteres verhält sich ähnlich wie Pectolith, d. h. es bildeten sich große Mengen freier SiO_2, Riebeckit und Ägirin zersetzen sich in geringerem Maße. *Serpentin*, *Leuchtenburgit* und *Phlogopit* bilden keine NH_4-Verbb. *Lg.*

M. Dittrichs. Chemisch-geologische Untersuchungen über Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen [1]). — Um die Frage zu entscheiden, wie das K in dem verwitterten Hornblendegranit von Großsachsen bei Heidelberg, dessen Analyse früher [2]) beschrieben wurde, gebunden sei, hat der Vf. auf das Gesteinspulver folgende Salzlsgg. einwirken lassen: NaCl, KCl, NH_4Cl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KNO_3, K_2SO_4 und K_2CO_3. Die Analyse der Filtrate von diesen Auszügen läßt erkennen, daß nur die Basen dieser Salzlsgg. bei der Einw. auf das Gesteinspulver, nicht aber die l. Umsetzungsprodd. bildenden Säuren derselben in Betracht kommen. Letztere kommen nur dann in Betracht, wenn ihre Umsetzungsprodd. sehr wl. oder unl. sind, insofern, als dann die Einw. oft verhältnismäßig früh aufhört. $^1/_{100}$ n-Lsgg. bewirken relativ die stärkste Umsetzung, die durch Anwendung von $^1/_{10}$ n-Lsgg. zwar vermehrt, aber nicht proportional erhöht wird, und durch Konz. der Lsgg. auf n-Stärke wird nur sehr wenig mehr erreicht. Das von dem Gestein aufgenommene K, Na und Mg ist so fest gebunden, daß W. nicht fähig ist, erhebliche Mengen davon wieder zu lösen, erst Essigsäure vermag dies wieder; es hat also eine feste chemische Bindung, nicht nur eine bloße Absorption stattgefunden. Die „Absorption des Kalis" ist in beträchtlichem Maße auf wasserhaltige Aluminate des Ca und Mg zurückzuführen. Dazu scheint, entgegen der bisherigen Annahme, der Kaolin, also reiner Ton, nicht befähigt zu sein. *Tl.*

Siegm. Saubermann. Über das Verhalten von Asbest in entleuchteten Flammen [3]). — Bringt man Asbestgarne in die Flamme eines Bunsenbrenners, so erfolgt nach dem Verbrennen der in geringer Menge vorhandenen Baumwollfasern zunächst eine Sinterung, dann ein Erweichen und Schmelzen der Asbestfasern zu biegsamen und schweißbaren Stengeln, die mit weißem Lichte erstrahlen. Im erkalteten Zustande ist der zusammengeschmolzene Faden weiß, spröde und porös

[1]) Mitt. der bad. geol. Landesanstalt 4, 339—366; Ref. Chem. Centr. 73, I, 681. — [2]) Mitt. der bad. geol. Landesanstalt 4, 199—207. — [3]) Chemikerzeit. 26, 180—181.

und zeigt keine faserige Beschaffenheit mehr. Der Prozeß geht nur bei annähernder Parallellagerung der Fasern vor sich. Die chemische Zus. ändert sich beim Schmelzen des Hornblendeasbestes nicht, beim Serpentinasbest erfolgt Abspaltung von 2 Moll. H_2O. Die Eigenschaft des Asbestes läßt sich zur Herstellung von Glühkörpern für sehr heiße Flammen — Preßgas, H und entleuchtetes Acetylen —, in denen ThO_2 sich allmählich verflüchtigt, verwenden. Die Helligkeit kann durch Tränkung der Garne mit Erdalkalisalzen, besonders Nitraten der Metalle der Berylliumgruppe, erheblich gesteigert werden. *Lg.*

R. Glinka. Über einige Reaktionen der Aluminiumhydrosilikate[1]). — Behandelt man *Halloisit* mit KOH-Lsg. und ebenso amorphe SiO_2, mischt diese Lsgg. und neutralisiert mit HCl, so erhält man einen Niederschlag von der Zus. $K_2Al_2Si_2O_8 . 2^1/_2 H_2O$. Ebenso verhält sich *Kaolin* und *Hydrargillit*. Auf die Zus. des Niederschlages übt weder die Stärke der KOH-Lsg., noch das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ in der erhaltenen Lsg. einen Einfluß aus. Beim Behandeln der Aluminiumhydrosilikate mit KOH-Lsg. gehen Al_2O_3 und SiO_2 in genau demselben Verhältnis in Lsg., wie sie im Silikat enthalten waren. *Lg.*

John Gustaf Adolf Rhodin in Manchester. Verfahren zur Aufschließung von Feldspat. [D. R.-P. Nr. 125490][2]). — Erhitzt man *Feldspat* (4 Tle.), *Ätzkalk* (4 Tle.) oder die äquivalente Menge $CaCO_3$, und *Na Cl* (4 Tle.) in gepulverter Form zusammen auf 850 bis 900°, ohne daß das Gemisch schm., so werden etwa $^3/_4$ der 9 Proz. Kali des Feldspats wasserlöslich. Man kann die Mischung mit Säuren direkt auf l. K-Salze weiter verarbeiten. *Gthr.*

F. W. Clarke. Die Konstitution der Turmaline[3]). — Vf. nimmt an, daß die Turmaline Salze einer Aluminoborokieselsäure von der empirischen Formel $H_{14}Al_5B_3Si_6O_{31}$ sind, eine Formel, die der von Penfield und Foote aufgestellten sehr nahe steht. Die Zus. und chemischen Eigenschaften des Turmalins und seiner Varietäten finden ihren Ausdruck in der nebenstehenden Konstitutionsformel. An der Hand der Analysen einer Reihe von Turmalinen wird eingehend die Gültigkeit der Formel, in der sämtliche H-Atome sauren Charakter haben und durch verschiedene Basen ersetzbar sind, erläutert. *Lg.*

```
   /SiO4≡H3
Al—SiO4≡H3
   \SiO4=Al—BO2
     |
    Al—BO3=H2
     |
   /SiO4=Al—BO2
Al—SiO4≡H3
   \SiO4≡H3
```

F. W. Clarke und George Steiger. Versuche über die Konstitution des Pectolits, Pyrophyllits, Calamins und Analcims[4]). — Nimmt man an, daß Pectolit ein Metasilikat von der Formel $HNaCa_2Si_3O_9$ darstellt, so muß es beim Erhitzen eine dem sauren H äquivalente Menge SiO_2, d. h. $^1/_6$ der Gesamtmenge (= 8,89 Proz.), abspalten. Dies ist in der Tat der Fall. Mehrere Proben wurden scharf geglüht und je 15 Minuten mit einer 25%igen Sodalsg. gekocht. Dabei gingen im Mittel 8,68 Proz. SiO_2 in Lsg. Wenn *Pyrophyllit* ein saures Metasilikat ist, so müßte es beim Glühen gemäß der Gleichung $2 AlHSi_2O_6 = Al_2Si_3O_9 + SiO_2 + H_2O$ zersetzt werden, d. h. es müßten 16,18 Proz. SiO_2 frei

[1]) Verh. d. k. russ. min. Ges. 37, 311—332; Ref. Chem. Centr. 73, II, 96—97. — [2]) Patentbl. 23, 33. — [3]) Chem. News 85, 13—14, 31—32, 45—46. — [4]) Daselbst, S. 46—47, 54—55, 65—66, 80.

werden. Die Versuche zeigten indes, daß wesentlich geringere Mengen — im Höchstfalle 2,84 Proz. — SiO_2 abgespalten werden, so daß dieses Mineral ebensogut als $Si_2O_5{=}Al{-}OH$, also als ein basisches Salz der $H_2Si_2O_5$ aufgefaßt werden kann. Die mit *Calamin* (Kieselzinkerz) angestellten Versuche betreffen das Verhalten 1. beim Erhitzen in bezug auf die Wasserabspaltung, 2. beim Kochen mit Alkalilsgg. und 3. beim Erhitzen mit trockenem NH_4Cl sowie bei Ggw. von H_2S. Das Ergebnis dieser Versuche läßt eine eindeutige Erklärung der Konstitution dieses Minerals, das als ein basisches Metasilikat $SiO_3{=}(ZnOH)_2$ aufgefaßt wird, nicht zu. NH_4Cl und H_2S zersetzen Calamin annähernd vollständig in $2\,ZnCl_2 + SiO_2$ bzw. in $2\,ZnS + SiO_2$. Beim Erhitzen des *Analcims* mit der vierfachen Menge trockenem $NH_4 . Cl$ findet ein Austausch der Hälfte des vorhandenen Na gegen NH_4 statt, indem ein neuer Körper entsteht, dessen Zus. der Formel $H_2Na_2Al_4Si_8O_{24} . NH_3$ entspricht. Die Formel des Analcims, die man meist als $NaAlSi_2O_6, H_2O$ annimmt, ist eingehender erörtert. Als eine Formel, die den Eigenschaften des Analcims in weitergehendem Maße entspricht, sehen Vff. die vorstehende an. *Lg.*

$SiO_4{=}Na_2$; $>Al{-}SiO_4{\equiv}Al$; $Al{-}Si_2O_8{=}Na_2 \quad + 4\,H_2O$; $Si_2O_8{\equiv}Al$

George Steiger. Vorläufige Notiz über Silber-Chabasit und Silber-Analcim [1]). — Durch Erhitzen von natürlichem Analcim sowie von künstlichem Ammonium-Analcim mit Silbernitrat erhielt Vf. einen Körper von der Zus. $Ag_2O . Al_2O_3 . 4\,SiO_2 . 2\,H_2O$, d. h. einen Analcim, in dem Na durch Ag ersetzt ist. Chabasit reagiert mit $AgNO_3$ ähnlich. *Lg.*

Christian Diesler in Koblenz. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Bimsstein. [D. R.-P. Nr. 129294] [2]). — Aus mit verd. *Alkalilauge* zu einem Brei eingekochten *Bimssand* wird durch plötzliche Erhitzung das W. ausgetrieben, um die Masse porös zu machen. *Gthr.*

G. Sturli. Über einen Trachit von Monte Amiata in Toskana und ein darin vermutetes Element X [3]). — Die Analyse des Trachits, dessen D. 2,357 betrug, ergab im Mittel folgende Werte:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	MgO	MnO
61,04	18,84	3,43	1,42	Spuren	3,32	0,94	—
K_2O	Na_2O	Li_2O	SO_3	Cl	P_2O_5	H_2O	
5,91	2,73	0,03	0,13	0,01	—	1,92	

Bezüglich der von Williams [4]) gefundenen beiden angeblich neuen Körper nimmt Vf. an, daß es sich in einem Falle um ein basisches Eisenchlorid, im anderen um ein mit geringen Mengen Calciumphosphat und -silikat verunreinigtes Calciumsulfat handelt. *Lg.*

W. F. Hillebrand. Gewöhnliche Irrtümer bei der Bestimmung von Kieselsäure [5]). — Die Versuche des Vfs. über die Fehlerquellen bei der quantitativen Bestimmung der SiO_2 führten zu folgendem Ergebnis: Durch ein- oder mehrmaliges Abdampfen mit HCl und darauffolgende

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 14, 31—32. — [2]) Patentbl. 23, 581. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 208—210. — [4]) Neues Jahrb. f. Mineral. 5, 381 ff. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 362—374.

Filtration läßt sich SiO_2 nicht vollkommen zur Abscheidung bringen. Befriedigende Werte werden erhalten, wenn man zwei oder mehrere Male zur Trockne verdampft und nach jedesmaligem Abdampfen filtriert. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß die im Filtrat befindliche SiO_2 durch NH_3 oder Na-Acetat bei Ggw. von viel Fe oder Al vollständig gefällt werde, ist irrig. Schmilzt man das im Laufe der Analyse erhaltene SiO_2-haltige Gemisch der Oxyde von Fe und Al mit $K_2S_2O_7$, so bleibt, da SiO_2 in geschmolzenem $K_2S_2O_7$ in merklicher Menge l. ist, beim Aufnehmen der Schmelze mit W. oder Säure nur ein Tl. der SiO_2 ungelöst zurück. Beide Fehler lassen sich vermeiden, wenn man in der oben erwähnten Weise bei der Abscheidung der SiO_2 verfährt. Um das genaue Gew. der SiO_2 zu erhalten, genügt im Gegensatz zu der Ansicht Lunges und Millbergs[1]) eine gewöhnliche Bunsenflamme nicht, es ist vielmehr der Gebrauch einer Gebläseflamme erforderlich. *Lg.*

H. A. Weber. Über die Aufschließung der Silikate durch Borsäureanhydrid und über eine neue Methode zur Bestimmung des Fluors im Kryolith[2]). — Das von Jannasch[3]) angegebene Verfahren der Silikataufschließung läßt sich auch auf die Mineralien der Andalusitgruppe sowie auf Kieselfluoride, Topas u. a. anwenden. Nach dem Verfahren sind Analysen ausgeführt worden von *Cyanit*, *Dumortierit*, *Graphit* von Ceylon, *Flußspat*, *Topas* und *Kryolith*. Beim Schmelzen von Flußspat mit B_2O_3 entweicht alles F als Borfluorid, während SiO_2 zurückbleibt und bestimmt werden kann. Der im Graphit von Ceylon enthaltene C wird durch B_2O_3 vollständig oxydiert. *Lg.*

A. Granger. Über die Schmelzbarkeit der in der Ton- und Glasfabrikation verwandten Silikate und Borate[4]). — Auf Grund einer Erörterung der Ergebnisse der Arbeiten von Bischof, Seeger, Kochs und Seifert kommt Vf. zu dem Schluß, daß es bis jetzt nicht möglich ist, in befriedigender Weise den Grad der Schmelzbarkeit und Feuerfestigkeit der in der Ton- und Glasfabrikation benutzten Materialien aus ihrer chemischen Zus. herzuleiten. *Lg.*

Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker u. Co. m. b. H. in Köln a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von Glas durch elektrische Schmelzung. [D. R.-P. Nr. 131 291][5]). — Die Rohstoffe des Glassatzes werden mit stromleitenden Stoffen, z. B. Kohle, vermischt und die Mischung als Widerstand in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet. *Gthr.*

Heinrich Eduard Knöspel in Hillemühl, Böhmen. Verfahren zur Herstellung mittels Calciumphosphats teilweise oder ganz getrübter Gläser. [D. R.-P. Nr. 133 943][6]). — Bei der Herstellung mittels *Calciumphosphats* getrübter Gläser wird die Pottasche des Glassatzes durch *Baryt* oder seine chemischen Verbb. ersetzt. *Gthr.*

Nicolaus Meurer in Köln a. Rh. Verfahren zum Rotfärben von Glas mittels Kohlenstoffs. [D. R.-P. Nr. 133 502][7]). — Dem Glasgemenge wird C in Form von *Ruß* zugesetzt. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, S. 425; JB. f. 1897, S. 671. — [2]) Inaug.-Diss. Heidelb. 1900; Ref. Chem. Centr. 73, II, 858—859. — [3]) Ber. 32, 1670; JB. f. 1899, S. 555. — [4]) Monit. scientif. [4] 16, I, 81—88. — [5]) Patentbl. 23, 913. — [6]) Daselbst, S. 1393. — [7]) Daselbst, S. 1309.

G. E. Barton. Ein neues Glas von geringer Löslichkeit [1]). — Vf. bestimmte den Gewichtsverlust, der eintritt, wenn man Gefäße, die einerseits aus Jenaer Glas, andererseits aus einer von ihm angegebenen Glassorte hergestellt waren, mit verschiedenen Reagenzien — 1 %ige Na_2CO_3-Lsg., Wasser, 0,4 %ige HCl, 1 Proz. NaOH-Lsg. — behandelt. Es ergab sich, daß beide Glassorten im allgemeinen gleichwertig sind, daß aber die neue Glassorte gegen 1 Proz. NaOH-Lsg. ein wenig widerstandsfähiger ist als Jenaer Glas. *Lg.*

G. Rauter. Reduktions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase [2]). — Die bei der Bildung des Sulfatglases sich abspielenden Prozesse lassen sich nur zum Tl. durch die Gleichung $2 Na_2SO_4 + 6 SiO_2 + C = 2 Na_2Si_3O_7 + CO_2 + 2 SO_2$ wiedergeben, da man in Wirklichkeit dem Glase nicht so viel Kohle zusetzt als ihr entspricht. Anscheinend findet auch ohne Mitwirkung von C unter dem Einfluß der SiO_2 und unter Freiwerden von O und SO_2 eine teilweise Zers. des Na_2SO_4 statt. Die Art der Reduktion des Na_2SO_4 kann aber auch so geleitet werden, daß der Schwefel im Glase verbleibt, was der Fall ist, wenn Na_2SO_4 zwecks Gelbfärbung zugesetzt wird. Der Hauptvorgang hierbei findet seinen Ausdruck in der Gleichung $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$. Das dabei entstehende Na_2S erteilt dem Glase die gelbe Farbe. Beim Durchschmelzen der gefärbten Masse findet allmählich unter Gasentw. eine tiefere Bräunung statt, die es mit sich bringt, daß der Prozeß der Gelbfärbung auf diesem Wege im Vergleich zu dem der Färbung durch Metalloxyde schwer zu leiten ist. Die dunklere Färbung wird anscheinend durch die Bildung von Mehrfach-Schwefelnatrium bewirkt, das durch Oxydation des Na_2S auf Kosten des stets im Glase enthaltenen Fe_2O_3 nach der Gleichung $5 Na_2S + 4 Fe_2O_3 = Na_2S_5 + 4 Na_2O + 8 FeO$ gebildet wird. Will man von der Mitwirkung des Fe_2O_3 absehen, so kann man auch eine Umsetzung des Na_2S mit noch unzersetztem Na_2SO_4 nach der Gleichung $4 Na_2SO_4 + 5 Na_2S + 24 SiO_2 = 8 Na_2Si_3O_7 + Na_2S_5 + 4 SO_2$ annehmen. *Lg.*

Francis Jones. Die Einwirkung von alkalischen Lösungen auf Glas und Paraffin [3]). — Lsgg. von *Kalk*, *Strontian* und *Baryt* von bekannter Stärke wurden mehrere Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur in Gefäßen aus Glas stehen gelassen und von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt geprüft. Die Konz. des Kalkwassers nahm rascher ab als die der anderen Lsgg. Barytwasser konnte 20 Monate ohne größere Verluste aufbewahrt werden. Beim Stehenlassen der Lsgg. mit SiO_2 und Glaspulver zeigte sich wieder ein stärkerer Angriff durch die Kalklsg. Mit *Paraffin* überzogene Flaschen eignen sich zur Aufbewahrung von Barytlsgg. nicht. Versuche zeigten, daß die Stärke der genannten Lsgg. bei Ggw. von Paraffin abnimmt, am meisten die der Barytlsg., welche nach 5 Monaten fast neutral geworden war. *Dz.*

Paul Rohland. Über die Plastizität der Tone [4]). — Entgegen den Erklärungen der Plastizität der Tone von Ost, Aron, Bischof und Seger sucht Vf. die Ursache der Plastizität in dem kolloidalen Charakter der Tone. Es bestehen tatsächliche Beziehungen zwischen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 893—895. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 7—8. — [3]) Chem. News 86, 244—245. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 158—160.

dem W. einerseits, Kolloiden, Kristalloiden und der Plastizität andererseits. Zu den Kolloiden gehören Kieselsäurehydrat, Fe_2O_3, einige andere Metalloxyde, Tonerdehydrat, ferner die organischen Stoffe, Dextrin, Tannin, Eiweiß, Leim usw. Die Tone enthalten bis zu 15 Proz. organische schleimige Beimengungen, welche wahrscheinlich kolloidalen Charakter besitzen. Den Stoffen, die mit W. kolloidale Lsgg. bilden, kommt im Gegensatz zu den Kristalloiden eine kleinere oder größere Plastizität zu, sie besitzen zugleich die dem Plastizitätsbegriff eigentümliche Eigenschaft der Bildsamkeit und Schwindungsfähigkeit. Die Plastizität ist keine Folge der Hydratationsrk., denn sie wird durch positive und negative Katalysatoren nicht beeinflußt, wie dies bei den Hydratationsrkk., z. B. des Calciumsulfats oder Portlandzements, der Fall ist. *Br.*

Alexander Sabeck. Beiträge zur Kenntnis der rationellen Analyse der Tone [1]). — Vf. gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Arbeitsweisen nach Post, Seeger, Hecht und Bischof und hat auf Veranlassung von O. N. Witt die Feststellung der Fehlerquellen und die Prüfung der Genauigkeit der rationellen Tonanalyse bearbeitet. Zur Untersuchung werden 5 g Substanz mit 100 ccm W. und 50 ccm H_2SO_4 in einer Schale 4 Stunden erhitzt, mit W. verd. und in ein 2 Liter fassendes Becherglas gebracht. Quarz und Feldspat wurden nach Seeger getrennt. Bei der Prüfung, wie sich Sand-, Feldspat- und Glimmerteilchen in verschiedenen Graden der Zerkleinerung bei den verschiedenen Operationen der rationellen Analyse verhalten, hat Vf. gefunden, daß der Fehler, der durch Behandlung des Rückstandes mit 2%iger NaOH infolge der Angreifbarkeit der feineren Quarzteile entsteht, praktisch keine Bedeutung hat. Er läßt sich aber vermeiden, wenn man nach dem Vorschlage von Lunge und Willberg mit Sodalsg. statt mit Lauge kocht. Die Mitteilung von Koerner [2]), daß bei 5 Minuten langer Digestion des Aufschließungsrückstandes eines Tones mit $^1/_2$ Proz. HF auf dem Wasserbade die amorphe verbindungsfähige Kieselsäure gelöst, aber die Quarzkieselsäure nicht angegriffen wird, hat sich bestätigt. Vf. schließt aus seinen Versuchen, daß die rationelle Analyse ebenso genaue Resultate liefert wie die Gewichtsanalyse. *Br.*

Chemisches Laboratorium für Tonindustrie und Tonindustrie-Zeitung Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer in Berlin. Verfahren zur Verhinderung von Ausblühungen an gebrannten Tonwaren. [D. R.-P. Nr. 127 869] [3]). — Die *Tonwaren* werden mit einer Lsg. von *Ätzbaryt* oder mit einer Lsg. eines Gemisches eines Baryumsalzes und Alkalihydrat getränkt. *Gthr.*

Arthur James Keeble in Peterborough, England. Verfahren zur Herstellung nicht ausblühender Tonwaren durch Überziehen der Formlinge vor dem Trocknen und Brennen mit organischen Stoffen. [D. R.-P. Nr. 132411] [4]). — Die *Formlinge* werden mit tierischer Kolloidlsg. aus *Leim, Eiweiß, Gelatine, Hausenblase* o. dgl. überzogen. *Gthr.*

V. de Luynes. Über die Analyse von Glasuren keramischer Produkte [5]). — Vf. gibt ein Verfahren an, nach dem man die Glasur von dem Gegenstande leicht lostrennen kann. *Lg.*

---

[1]) Chem. Ind. 25, 90. — [2]) Inaug.-Diss. 1899, Erlangen. — [3]) Patentbl. 23, 418. — [4]) Daselbst, S. 1160. — [5]) Compt. rend. 134, 480.

K. B. Lehmann. Über die Abgabe von Schwermetallen (Blei, Eisen, Zinn, Antimon) von irdenen und emaillierten Gefäßen an Essigsäure [1]). — Die Untersuchung von 30 aus verschiedenen Handlungen gekauften *Tongeschirren* ergab, daß beim Kochen mit Essigsäure 5 bis höchstens 300 mg *Blei* im Liter in Lsg. gingen. Größere Bleimengen lösten sich nur beim ersten Auskochen, kleinere aber auch später, z. B. selbst noch bei der 30. Auskochung. Vf. berichtet über eine akute *Bleivergiftung*, die auf die Verwendung eines schlechten irdenen Geschirrs zurückzuführen war. — Beim Kochen von essigsaurem W. in *emaillierten Geschirren* werden kleine Mengen *Zinn* abgegeben. In einem Falle wurden größere Mengen (31 mg im Liter) von *Antimon* gelöst. Dieses ist weniger schädlich als Pb, weil es nicht im Körper zurückgehalten wird. *Dz.*

L. Schmelzer in Magdeburg. Verfahren zum Unschädlichmachen von Kalk in gebrannten Ziegelwaren. [D. R.-P. Nr. 130291] [2]). — Der *Kalk* in gebrannten *Ziegelwaren* wird dadurch unschädlich gemacht, daß man die Ziegel der Einw. von gesättigtem oder überhitztem *Dampf* aussetzt. *Gthr.*

Remo Corradi. Chemische Analyse des Bodens [3]). — Es werden besprochen die Probeentnahme, Bestimmung von D., Feuchtigkeit, Sand, Kalkstein, Ton, Humus u. a. Den Gehalt an $CaCO_3$ bestimmt Vf. aus der durch HCl ausgetriebenen CO_2 mit Hilfe eines besonderen App. Die Gesamtphosphorsäure wird aus dem Phosphormolybdatniederschlage durch Multiplikation mit dem Faktor 0,0355 unmittelbar gefunden, die organisch gebundene H_3PO_4, sowie Mg, K und Na werden in einer besonderen Probe bestimmt. Die Methode von Covendwinder und Contamine zur Bestimmung des K durch direkten Zusatz von $PtCl_4$ zur sauren Lsg. ohne vorhergehende Abscheidung der anderen Bestandteile und Zers. des K_2PtCl_6 durch Natriumformiat kann Vf. nicht empfehlen. *Lg.*

Th. Schloesing. Untersuchungen über Ackererde [4]). — 4 Proben verschiedener Bodensorten wurden durch Schlämmen in je 8 Fraktionen von verschiedenem Feinheitsgrade getrennt und in jeder Fraktion der Gehalt an P_2O_5 und Fe_2O_3 ermittelt. Besonders bemerkenswert ist das schnelle Anwachsen der Menge dieser Verbb. mit dem Feinheitsgrade der Fraktion, woraus zu schließen ist, daß die Phosphate und Fe_2O_3 die Bodenbestandteile als feiner Überzug bedecken. *Lg.*

H. Puchner. Vergleich der Resultate verschiedener mechanischer Bodenanalysen [5]). — Vf. bestimmte den Gehalt an feinsten abschlämmbaren Teilen in Porzellanerde, Ziegelerde mit mittlerem Tongehalt und in tonarmem Quarzsand unter Anwendung der Methoden von Hilgard, Fadejeff-Williams, Kühn und Mayer. Je nachdem die eine oder andere Methode angewandt wurde, wurden sehr stark voneinander abweichende Werte erhalten. Von wesentlichem Einfluß ist außer dem verschieden langen Kochen der Böden vor dem Schlämmen das Ab-

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. **49**, 340; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 787. — [2]) Patentbl. **23**, 811. — [3]) Boll. chim. farm. **41**, 419—424; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1340. — [4]) Compt. rend. **134**, 631—635. — [5]) Landw. Vers.-Stat. **56**, 141—148; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 275—276; vgl. auch JB. f. 1901, S. 337.

sitzenlassen der gröberen Bestandteile, die die feineren Tonteilchen teilweise mit niederreißen. *Lg.*

C. B. Williams. Bestimmung der Schwefelsäure in Böden [1]). — Die bei der Bestimmung geringer Mengen von H_2SO_4 in stark Fe- und Al-haltigen Böden gefundenen Werte sind meist zu niedrig, da $BaSO_4$ in salzsauren Fe- und Al-Lsgg. l. ist. Vf. empfiehlt daher, Fe und Al vorher mit NH_3 auszufällen. Bei einer Reihe von Bestimmungen fielen die so erhaltenen Werte fast durchweg höher — und zwar bis zu 35 Proz. — aus als die nach dem von der Association of Official Agricultural Chemists vorgeschriebenen Verfahren gefundenen Zahlen. *Lg.*

G. André. Über die Natur der Stickstoffverbindungen, die in den verschiedenen Tiefen des Bodens vorkommen [2]). — Die Proben wurden zu verschiedenen Zeiten einem Boden entnommen, der mehrere Jahre lang nicht gedüngt worden war. Es wurde sowohl der N-Gehalt des salzsauren Auszuges als auch diejenige Menge des gebundenen N ermittelt, die sich beim Behandeln der Probe mit verd. KOH bei Wasserbadtemperatur verflüchtigt. Aus dem Ergebnis der Versuche ist hervorzuheben, daß im Frühjahr infolge der Wirkung von Mikroorganismen sowie der Winterkälte die in der Bodenoberfläche enthaltenen N-haltigen Stoffe diffusionsfähiger geworden und während des Winters in die tiefer liegenden Bodenschichten eingedrungen sind. Infolgedessen findet sich der N in diesen Schichten am Anfange des Frühjahrs in einer Form, die für HCl leichter angreifbar ist als die in den oberen Bodenschichten enthaltenen N-Verbb. Am Ende des Sommers ist dagegen der Gehalt an Ammoniakstickstoff in den verschieden tiefen Bodenschichten im wesentlichen gleich groß. *Lg.*

N. H. J. Miller. Der Gehalt an Nitratstickstoff und Chlor in der Drainage durch ungepflügten und ungedüngten Boden [3]). — Dadurch, daß Regenwasser durch Ackerboden sickert, werden demselben N und Cl in Form von Nährsalzen entzogen. Die Versuche des Vfs., welche sich über einen Zeitraum von 24 Jahren erstrecken, zeigen, daß die durch eine 20, 40 und 60 Zoll dicke Bodenschicht gesickerten Wassermengen 50 bis 53,2 Proz. der Gesamtregenmenge betrugen und daß dabei jährlich mehr als 30 engl. Pfund Nitratstickstoff pro acre (gleich 4840 q-Yards) verloren gehen. Dagegen wurde der Verlust an Cl wett gemacht und noch übertroffen durch die Chlormenge, welche der Boden durch das Regenwasser erhält. *Tl.*

Th. Schloesing jr. Die wasserlöslichen Phosphate des Bodens [4]). — Verschiedene Bodensorten, die 4 Monate lang in feuchtem Zustande gehalten worden waren, wiesen einen größeren Gehalt an wasserlöslichen Phosphaten auf als dieselben Bodensorten, die trocken aufbewahrt worden waren. Bei gedüngten Böden rührt der Gehalt an l. Phosphaten im wesentlichen von dem Düngemittel selbst her, bei nicht gedüngten Böden fällt der natürliche Gehalt an l. Phosphaten ins Gewicht. Zwei Proben des Bodens von Rothamsted, die 40 Jahre lang ununterbrochen mit Weizen bestellt waren und von denen der eine gedüngt, der andere

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 658—661. — [2]) Compt. rend. 135, 1353—1355. — [3]) Chem. News 85, 225—226. — [4]) Compt. rend. 134, 1383—1385.

ungedüngt war, enthielten im wäss. Auszuge von 1 kg 109 bzw. 7 mg P_2O_5. Der Gehalt an HCl-löslicher Gesamt-Phosphorsäure betrug 1,9 bzw. 0,9 g in 1 kg des Bodens. *Lg.*

J. T. Crawby. Fixierung der Phosphorsäure im Boden[1]). — Um festzustellen, in welchem Maße die durch künstliche Düngung dem Boden zugeführte l. Phosphorsäure in den Boden eindringt, ehe sie von den darin enthaltenen Basen gebunden wird, wurden verschieden hohe Schichten des Bodens in einem unten durchlässigen Gefäß von etwa 80 Quadratzoll Grundfläche mit 4800 ccm einer 0,2 %igen Doppelsuperphosphatlsg. übergossen und die Menge der in dem durchgesickerten W. enthaltenen H_3PO_4 bestimmt. Die Versuche erstreckten sich auf 2 Bodenarten von Hawai. Es ergab sich, daß eine 1 Zoll dicke Schicht bereits mehr als die Hälfte der H_3PO_4 bindet, $^9/_{10}$ werden durch eine Schicht von 3 Zoll und die Gesamtmenge durch eine Schicht von 6 Zoll zurückgehalten. Läßt man die Lsg. 15 Stunden in Berührung mit dem Boden, so hält eine 1 Zoll hohe Schicht $^9/_{10}$ der H_3PO_4 zurück, während eine Schicht von 3 Zoll überhaupt keine H_3PO_4 mehr durchläßt. Ferner wurde die Gesamtaufnahmefähigkeit an H_3PO_4 in einem Gemisch beider Bodenarten ermittelt. *Lg.*

Walter F. Sutherst. Die Einwirkung von Kalk auf die im Boden enthaltenen Phosphate[2]). — Beim 24 stündigen Behandeln von je 1 g Eisenoxydul-, Eisenoxyd- und Aluminiumphosphat mit 100 ccm 1 %iger Citronensäurelsg. unter zeitweiligem Umschütteln gingen in Lsg.: 10,64 Proz. $Fe_3(PO_4)_2$, 10,62 Proz. $FePO_4$ und 11,16 Proz. $AlPO_4$. Wurden aber je 1 g dieser Salze bei Ggw. von 2 g $Ca(OH)_2$ 24 Stunden unter beständigem Umschütteln mit 100 ccm W. in Berührung gelassen, so lösten sich nach dem Neutralisieren des Kalkes mit Citronensäure und weiterem Zusatz von 1 g dieser Säure 75,42, 94,45 und 64,33 Proz. der überhaupt in diesen Salzen vorhandenen Menge P_2O_5. Bei einer Wirkungsdauer von drei Tagen steigert sich die gelöste Menge der Salze auf 85,88, 96,55 und 72,00 Proz. $CaCO_3$ bewirkt keine Steigerung der Löslichkeit. *Lg.*

F. P. Veitch. Die Bestimmung der Bodensäure und des Kalkbedarfs der Böden[3]). — Man fügt zu 3 Proben des Bodens von je 10 g in einer Platinschale 50 bis 60 ccm dest. W., sowie zu je einer 10, 20 und 30 ccm Kalkwasser von bekanntem Gehalt, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, bringt den Rückstand mit 100 ccm W. in ein Jenaer Kölbchen und filtriert nach etwa 12 stündigem Stehen, wobei man hin und wieder durchschüttelt. Je 50 ccm dieser Lsgg. werden sodann mit Phenolphtaleïn versetzt und erhitzt, bis entweder eine Rotfärbung auftritt oder die Fl. auf 5 ccm eingedampft ist. Nach diesen Vorversuchen, die dazu dienen, annähernd den Verbrauch an $Ca(OH)_2$ festzustellen, setzt man 2 neue Bodenproben von je 10 g an, wobei man jedoch nur die beiden Mengen Kalkwasser berücksichtigt, die eine Rötung hervorriefen und bei der die Probe eben noch sauer blieb. Den Zusatz an Kalkwasser ändert man jetzt so, daß man den neutralen Punkt genauer feststellen kann. Die kleinste Menge Kalkwasser, die erforderlich

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1114—1119. — [2]) Chem. News 85, 157. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1120—1128.

ist, um eine Rotfärbung des Phenolphtaleïns hervorzurufen, ist äquivalent der im Boden enthaltenen Säuremenge, aus der sich wiederum der Kalkbedarf des Bodens berechnen läßt. *Lg.*

Oscar Loew. Das Kalken des Bodens vom physiologischen Standpunkte aus[1]). — Die Einw. des Kalkens, die bisher beobachteten ungünstigen Wirkungen der Mg-Salze, die Beseitigung dieser Wirkungen durch Zufuhr von CaO, sowie die Rolle, die CaO und MgO beim Stoffwechsel der Pflanzen spielen, werden eingehend besprochen. Das Verhältnis CaO : MgO schwankt nach den vom Vf. zusammengestellten Analysen von Bodenproben aller Länder innerhalb weiter Grenzen; meist und zwar besonders bei fruchtbaren Böden ist der Gehalt an CaO größer als an MgO. Überwiegt MgO nur ein wenig, so treten keine Schädigungen auf; bei größerem Überschuß, besonders nach Düngung mit Kalirohsalzen, stellen sich solche ein. Durch Zufuhr von CaO kann dem abgeholfen werden. Für Mg-Düngung ist gemahlener Magnesit oder Mg-reicher ungebrannter Dolomit zu empfehlen; gefälltes basisches Magnesiumcarbonat sowie gebrannte Magnesia eignen sich nicht, da sie zu leicht von den Pflanzen aufgenommen werden und infolgedessen schädlich wirken können. Zur schnellen und annähernden Bestimmung des Gehaltes der Böden an ll. CaO und MgO wird das von Thoms vorgeschlagene Verfahren — Ausziehen des gesiebten Bodens mit 10%iger HCl bei gewöhnlicher Temperatur — empfohlen. *Lg.*

W. May. Versuche über die Beziehungen von Kalk und Magnesia zum Pflanzenwachstum[2]). — Die Vegetationsversuche wurden mit verschiedenen Kulturpflanzen in Wasser-, Sand- und Bodenkulturen angestellt und die Wirkung von CaO und MgO in Form von Sulfaten, Nitraten und Carbonaten verfolgt. Ein starkes Überwiegen von MgO, besonders in fein verteilter oder ll. Form, schädigt das Wachstum der Pflanzen, CaO in übermäßiger Menge hemmt ebenfalls die Entw. Am günstigsten ist das Verhältnis CaO : MgO = 7 : 4. Bei einer Düngung mit stark Mg-haltigen Stoffen ist gleichzeitiges Kalken erforderlich, wenn der Boden nicht schon sehr kalkhaltig ist. Überwiegt der MgO-Gehalt, so ist Gipsdüngung empfehlenswert. *Lg.*

A. D. Hall und F. J. Plymen. Die Bestimmung der ausnutzbaren Pflanzennährstoffe in Böden durch Verwendung schwacher Säuren[3]). — Vff. bestimmten diejenigen Mengen Phosphorsäure, die beim Behandeln von 19 verschiedenen Bodenarten mit einer 1%igen Lsg. von Citronensäure, mit äquivalenten Lsgg. von HCl und Essigsäure, einer gesättigten Lsg. von CO_2 sowie mit einer ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumcitrat in Lsg. gehen. In einigen dieser Böden wurde auch die durch vorstehend genannte Lsgg. — ausgenommen die ammoniakalische NH_4-Citratlsg. — ausziehbare Menge Kalium ermittelt. Ferner bestimmten sie diejenigen Mengen Phosphorsäure und Kalium, die sich bei längerem Digerieren mit starker HCl lösen. Auf Grund dieser Untersuchungen kommen die Vff. zu dem Ergebnis, daß ein scharfer Unterschied zwischen ausnutzbaren und nicht ausnutzbaren Phosphaten und Kalisalzen nicht

---

[1]) U. S. Departm. of Agric. 1901; Bull. 1, 9—35; Ref. Chem. Centr. 73, I, 365. — [2]) U. S. Departm. of Agric. 1901; Bull. 1, 37—53; Ref. Chem. Centr. 73, I, 365. — [3]) Chem. Soc. J. 81, 117—144.

vorhanden ist. Die jeweils gefundene Menge dieser Stoffe ist von der Stärke und Natur der als Lösungsmittel verwendeten Säure abhängig. Für das Bedürfnis eines Bodens an Mineralstoffdüngung geben die beim Behandeln der Bodenproben mit schwachen Lösungsmitteln gefundenen Werte einen besseren Anhalt, als die durch Behandeln mit starker HCl gefundenen Werte. Am meisten ist eine 1%ige Lsg. von Citronensäure zu empfehlen. *Lg.*

E. Manzella. Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Körnung des Sandes auf die Widerstandsfähigkeit des gewöhnlichen Mörtels beim Zerquetschen [1]). — Das Ergebnis seiner Untersuchungen faßt Vf. etwa folgendermaßen zusammen: 1. Handelt es sich um gewöhnlichen Mörtel 1 : 3 und Sand von gleichmäßiger Korngröße, so ist feiner und mittelfeiner Sand dem grobkörnigen vorzuziehen, wenn Quarz oder vorwiegend quarzhaltiger Sand vorliegt. Bei dolomitischem Sande erzielt man mit der mittelfeinen Sorte die besten Resultate. 2. In jedem Falle ist der mit Sand von verschiedener Korngröße — natürlichem Sand — bereitete Mörtel unter sonst gleichen Bedingungen widerstandsfähiger als der mit Sand von gleichmäßiger Korngröße — gesiebtem Sand — bereitete Mörtel. 3. Mit dolomitischem Sand in gewöhnlicher Weise hergestellte Mörtel zeigen eine etwa doppelt so große Widerstandsfähigkeit als solche mit Quarz- oder Quarzkalksand, abgesehen von denen mit feinem Sand bereiteten. *Lg.*

Maynard. Bestimmung von freiem Calciumoxyd und Calciumoxydhydrat im Mörtel [2]). — Zur Bestimmung *von freiem Kalk in hydraulischen Produkten* behandelt man die Probe mit Glycerin, welches den Ätzkalk löst, die übrigen Bestandteile aber nicht angreift. 0,5 g Substanz werden in einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt gebracht; andererseits erwärmt man etwa 50 ccm chemisch reines Glycerin auf 60°, gießt es unter Beobachtung des vorhandenen und zurückbleibenden Volumens in den Erlenmeyerkolben und läßt diesen, mit einem Wattepfropfen verschlossen, unter zeitweiligem Umschütteln bei 40° 5 Tage lang stehen. Man filtriert nun das Glycerin bei 60° und bestimmt im Filtrat die Menge des gelösten Kalkes. Chemisch reines *Glycerin* bildet mit Kalk ein Kalkglycerinat unter Entw. von nur 0,50 Cal. *Dz.*

Leopold Nobis und Augustin Wenzel in Wien. Betonmasse zur Herstellung von Gefäßen. [D. R.-P. Nr. 128830] [3]). — Die aus einer Mischung von *Faserasbest (Asbestik)*, *Asbestmehl*, *Hochofenschlacke* und *Portlandcement* bestehende Betonmasse wird zur Erhöhung der Festigkeit mit Einlagen von Asbestgespinstlitzen versehen, die mit einem Gemisch von Glasmehl, Asbestmehl und Wasserglas getränkt sind. *Gthr.*

Hans Christian Meurer und Friedrich Theophil Bormann-Zix in Zürich. Verfahren zur Herstellung von durch Kohlensäure unangreifbaren Kalksandsteinen. [D. R.-P. Nr. 128477] [4]). — Die aus Kalksandsteingemischen hergestellten *Kalksandsteine* werden durch Behandeln ihrer Oberfläche mit gasförmiger oder flüssiger *HF* gegen die Einw. von Feuchtigkeit und CO_2 widerstandsfähig gemacht. *Gthr.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 32, I, 474—484. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 858—862. — [3]) Patentbl. 23, 544. — [4]) Daselbst, S. 506.

Dr. Walther Schulthess in Zürich. Verfahren zur Herstellung von Kalksandsteinen. [D. R.-P. Nr. 131104][1]. — Das Härten der *Kalksandsteine* geschieht durch Einw. von ungespanntem Wasserdampf, welcher vor seinem Eintritt in den näher beschriebenen Härteraum überhitzt worden ist. *Gthr.*

Dr. Ludwig Preussner in Schöneberg bei Berlin. Verfahren zur Herstellung von Magnesiacement. [D. R.-P. Nr. 126178][2]. — Die schwefelsauren Verbb. in den Rohstoffen werden durch Zusatz von *Barythydrat* oder *Witherit* entweder vor der Vermischung ausgeschieden oder während der Vermischung gebunden. Man erzielt dadurch einen wetterbeständigen *Magnesiacement.* *Gthr.*

Jacob Steiger in London. Verfahren zur Herstellung eines Magnesiacements. [D. R.-P. Nr. 128864[3], Zusatz zu D. R.-P. Nr. 105523][4]. — An Stelle der Wasserglaslsg. des Hauptpatents[4] werden *Wasserglaspulver* oder andere leicht aufschließbare *Silikate* verwendet. *Gthr.*

Paul Reiche in Magdeburg. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen aus Sorelcement und Füllstoffen. [D. R.-P. Nr. 131166][5]. — Die trockene Mischung von *Magnesiamehl* und Füllstoffen wird zwecks Erzielung sehr fester Steine vor der Zumischung der $MgCl_2$-Lsg. mit *Natriumsulfit*lsg. versetzt. *Gthr.*

Dr. Hermann Passow in Blankenese bei Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Portlandcement durch Schmelzen der Cementrohstoffe. [D. R.-P. Nr. 128282][6]. — Die Rohstoffe werden geschmolzen und in feuerflüssigem Zustande mit Luft behandelt. *Gthr.*

Dr. Hermann Passow in Blankenese bei Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Cement aus Hochofenschlacke. [D. R.-P. Nr. 128281][7]. — *Hochofenschlacke* in feuerflüssigem Zustande wird so lange der Einw. eines Luftstromes ausgesetzt, bis die erstarrte Schlacke nach dem Mahlen und Anfeuchten mit W. ohne Zuschläge cementartig erhärtet. *Gthr.*

Dr. William August Otto Wuth in Pittsburgh, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Cement durch Brennen einer Mischung von gepulverter Hochofenschlacke und Kalk. [D. R.-P. Nr. 128252][8]. — *Gebrannter Kalk* wird vor der Vermischung mit *Hochofenschlacke* mit einer wäss. Lsg. eines Salzes, z. B. $NaNO_3$, versetzt, das bei hoher Temperatur O abgibt. Letzterer dient zur Oxydation des in der Schlacke enthaltenen *S.* *Gthr.*

Stefan Zientarski in Warschau. Verfahren zur Herstellung von Portlandcement durch Brennen eines Gemenges aus Hochofenschlacke und Kalkstein oder Kalkhydrat. [D. R.-P. Nr. 133251][9]. — Hochbasische, zu Pulver zerfallene *Hochofenschlacke* wird mit pulverförmigem *Kalkhydrat* oder gemahlenem *Kalkstein* in rotierenden Öfen gebrannt und dann gemahlen. *Gthr.*

R. F. Young und B. F. Baker. Notiz über die Cementanalyse[10]. — Die übliche Methode zur Bestimmung von Ca — Lösen in verd. HCl,

---

[1] Patentbl. 23, 1042. — [2] Daselbst, S. 25. — [3] Daselbst, S. 581. — [4] Daselbst 20, 977. — [5] Daselbst 23, 1002. — [6] Daselbst, S. 463. — [7] Daselbst. — [8] Daselbst, S. 505. — [9] Daselbst, S. 1524. — [10] Chem. News 86, 148.

Abscheiden von SiO_2, Al und Fe mit NH_3, Fällen des Ca als Oxalat und Überführung in CaO — gibt Werte, die bis 1,5 Proz. zu hoch oder zu niedrig sind. Die folgenden Verfahren haben sich bewährt. 1. Man löst 1 g Cement in wenig konz. HCl, fügt etwas HNO_3 hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zur Rotglut. Dann nimmt man mit verd. HCl auf und scheidet mit NH_3 SiO_2, $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ ab, fällt im Filtrate Ca als Oxalat und führt dieses durch Glühen in CaO über 2. Nach dem Lösen des Cementes in verd. HCl gibt man NH_3 zur Lsg., filtriert den Niederschlag ab, behandelt diesen mit konz. HCl und fällt nochmals mit NH_3. In den vereinigten Filtraten wird Ca wie vorher bestimmt. Bei genauen Analysen muß das schließlich erhaltene CaO auf SiO_2, Ca und Al geprüft und gegebenenfalls der Gehalt an diesen nach dem Auflösen in HCl besonders ermittelt werden. *Lg.*

Arthur Glässner. Studien zur Zulkowskyschen Theorie über Glas und hydraulische Bindemittel. II. Über das Verhalten der Magnesia in Portlandcementen[1]). — Das „Treiben“ gewisser Cemente, d. h. das Auftreten von Rissen und Sprüngen in sonst guten und gut verarbeiteten Cementen wird von Zulkowsky darauf zurückgeführt, daß solche Cemente freien Kalk und freie Magnesia enthalten, die durch ein verspätetes Löschen die Treiberscheinungen hervorrufen. Vf. konnte die Richtigkeit dieser Annahme auf experimentellem Wege nachprüfen, wobei sich als Ergebnis herausstellte, „daß ein Cement mit dem Sättigungsgrad 2, der, mol. gerechnet, die Hälfte der Basen als Magnesia enthält, die andere Hälfte als Kalk, trotz des Gehaltes von 23,08 Proz. MgO keine Treiberscheinungen zeigte, die Kochprobe bestand und sich 6 Monate unverändert unter W. hielt, während ein analog hergestellter Cement mit dem Sättigungsgrad 2,6 sich als deutlicher Treiber erwies“. Wie Zulkowsky annimmt, ist demnach nur die freie im Cement vorhandene Magnesia als Ursache des Treibens anzusehen. *Lg.*

O. Rebuffat. Untersuchungen über die Konstitution rasch bindender Cemente[2]). — Im Anschluß an seine früheren Studien über die Konstitution der hydraulischen Cemente[3]) hat Vf. weitere Untersuchungen angestellt über: 1. schnell bindende künstliche Cemente; 2. die Brenntemperatur der schnell bindenden Cemente; 3. das Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3 : CaO$ in ihnen; 4. die chemischen Eigenschaften der aus Kaolin hergestellten schnell bindenden Cemente und 5. über die Calciumsilikate und -aluminate im erdigen Zustande und die Rkk. zwischen diesen sowie die Konstitution der schnell bindenden Cemente. Auf Grund der bezeichneten vorläufigen Untersuchungen ließ sich in einigen Fragen bereits eine Klärung erreichen. Die in Aussicht genommenen Untersuchungen sollen zur weiteren Kenntnis der Cemente beitragen und besonders die Beziehungen zwischen den langsam bindenden Cementen und den hydraulischen Kalken ermitteln. *Lg.*

E. D. Campbell. Ein rotierender Cementofen zum Gebrauch im Laboratorium[4]). — Die Konstruktion des Ofens, den Vf. bei seinen Untersuchungen über die Konstitution der hydraulischen Cemente[5]) verwandt

---

[1]) Chem. Ind. **25**, 507—510. — [2]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 254—270. — [3]) JB. f. 1898, S. 651. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 248—253. — [5]) Vgl. nachstehendes Referat.

hat, und der zu Herstellung von Versuchs-Cementproben diente, ist eingehend beschrieben. Die Temperatur im heißesten Teile des Ofens wurde zu 1630° gefunden. *Lg.*

E. D. Campbell. Einige vorläufige Versuche über das Brennen des Portlandcements [1]). — Zur Herstellung eines guten Portlandcements mit niedrigem Kalkgehalt genügt eine Temperatur von etwa 1450° C. Mit wachsendem Kalkgehalt steigt auch die Brenntemperatur. Für die meisten Cemente des Handels sind 1550° erforderlich, für Cemente mit besonders hohem Kalkgehalt liegt die Temperatur noch höher. Die Substitution der SiO_2 durch Al_2O_3 und F_2O_3 setzt die Überhitzungstemperatur (bei der ein „Totbrennen" stattfindet) herab, erniedrigt oder erhöht aber die für eine vollkommene Kochprobe erforderliche Temperatur. Bei kalkarmen Mischungen wird diese Temperatur infolge der Substitution von SiO_2 durch Al_2O_3 oder Fe_2O_3 erniedrigt, bei Mischungen mit hohem Kalkgehalt wird sie indessen soweit gesteigert, daß sie mit der Überhitzungstemperatur zusammenfallen kann. Diese selbst kann, wie die Versuche weiter zeigten, durch Zusatz von Kalk nicht erhöht werden, wodurch die bereits in der Fabrikpraxis beobachtete Erscheinung bestätigt wird, daß bei mageren, kalkarmen Tonen ein weiter Spielraum zwischen der eigentlichen Brenn- und der Überhitzungstemperatur vorhanden ist, während bei kalkreichen Tonen das Totbrennen nur durch sorgfältigstes Einhalten der Brenntemperatur verhindert werden kann. Bei normalem Kalkgehalt hat ein Zusatz von 8 bis 9 Proz. Magnesia einen nur geringen Einfluß sowohl auf die Brenn-, wie die Überhitzungstemperatur. *Lg.*

A. Meyer. Über den Einfluß von Meerwasser auf hydraulische Materialien, insbesondere auf Portlandcement [2]). — Durch Anrühren des Cementes mit Meerwasser wird seine Festigkeit anfangs erhöht, das Abbinden erfolgt jedoch langsamer. Von den im Meerwasser enthaltenen Salzen wirkt $MgSO_4$ und $CaSO_4$ am stärksten ein, die Wirkung der Erdalkalichloride und Dicarbonate ist schwächer. Mit dem Tricalciumsilikat des Cementes setzt sich $MgSO_4$ zu $Mg(OH)_2$ und $CaSO_4$ um, letzteres bildet mit dem $Al_2O_3 . XCaO$ des Cementes $Al_2O_4 . 3CaO . 3CaSO_4 + 26{,}5H_2O$. Diese Umsetzung erfolgt unter starker Volumvermehrung, die ein Zersprengen des Cementes bewirkt. Die letztgenannte Verb. zers. sich, wenn freies CaO nicht mehr vorhanden ist, mit Mg-Salzen zu $Al_2(OH)_6 + 3Mg(OH)_2$ und $CaSO_4$ und $CaCl_2$. Durch Verwendung eines möglichst wenig durchlässigen und tonerdearmen Cementes kann man diese Zers. vermeiden. Zur Prüfung, ob sich ein Cement für Meerwasserbauten eignet, wird folgendes Verfahren empfohlen. Man mischt den Cement mit steigenden Mengen Gips und formt ihn teils ohne Sand, teils mit Sand im Verhältnis 1:3 zu Ziegeln, die man in Süßwasser legt. Nach 7 und 28 Tagen werden die Ziegel auf Formveränderung und Reißfestigkeit geprüft. Ein diese Prüfung bestehender Cement ist brauchbar. Das Verfahren beruht darauf, daß durch die Zugabe von Gips die Bildung der Tonerdegipskalkverbb. so beschleunigt wird,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 969—992. — [2]) Buletinul societăţii de sciinţe Bucurescĭ **11**, 432—448; Ref. Chem. Centr. **72**, II, 1368.

daß sie in kurzer Zeit durch die Veränderung des Vol. und der Festigkeit des Cementes in die Erscheinung tritt. *Lg.*

O. Rebuffat. Die Sulfoaluminate des Calciums und die Zersetzung von Bauten, die in Portlandcement ausgeführt sind, durch Meerwasser. II [1]). — Im ersten Teile der Abhandlung erörtert Vf. die von Maynard auf dem Budapester Kongreß (1901) der Internationalen Vereinigung für Prüfung der Baumaterialien gemachten Ausführungen über den Zerfall der Cemente. Im Anschluß hieran werden die verschiedenen für die Sulfoaluminate des Calciums aufgestellten Formeln besprochen; Vf. gibt der von Candlot aufgestellten Formel $2\,Al_2O_3 . 6\,CaO . 5\,CaSO_4 . 52\,H_2O$ den Vorzug. *Lg.*

O. Rebuffat. Bicalciumsilikat im Portlandcement [2]). — In der Abhandlung werden die von Leduc und Maynard auf dem Budapester Kongreß [3]) vertretenen Ansichten sowie die von A. Meyer [4]) veröffentlichte Arbeit über die Konstitution des Cementes besprochen. *Lg.*

Gebr. Douglas in Strehle a. E. Verfahren zur Verhütung des Entweichens von Siliciumfluorid bei der Aufschließung von Phosphaten. [D. R.-P. Nr. 127087] [5]). — Bei Anwendung von H_2SO_4 von 54 bis 60° Bé. zum Aufschließen der *Phosphate* wird Na-, K- oder NH_4-Sulfat hinzugesetzt. Hierdurch kann die lästige Entw. der *Siliciumfluoriddämpfe* verhindert werden. *Gthr.*

Otto Mühlhaeuser. Zur Geschichte der Entdeckung des Siliciumcarbids und des Graphits [6]). — Zur Widerlegung der Behauptung Achesons [7]), daß Vf. „mit der Erfindung von Carborundum und dem daraus hergestellten Graphit absolut nichts zu tun hatte“ schildert Vf. ausführlich die Entdeckung des Siliciumcarbids und kommt zu dem Schlußergebnis, daß die Erfindung des Prod. aus einer Reihe von Einzelerfindungen besteht. Das Verdienst der *Entdeckung* der Darst. des Siliciumcarbids gebührt allein Alfred und Eugen Cowles, während Vf. als erster das *Wesen des Prozesses* und die Natur der dabei entstehenden Haupt- und Nebenprodukte erkannt hat. Das Verdienst Achesons besteht ausschließlich darin, daß er das Herstellungsverfahren derartig verbessert hat, daß das Siliciumcarbid *fabrikmäßig* dargestellt werden konnte. *Lg.*

Alberto Goetzl. Beitrag zur Analyse von Carborundum [8]). — Bei der Untersuchung ist auf die Anwesenheit von SiO_2, Graphit, Al_2O_3, CaO, MgO und Fe_2O_3 Rücksicht zu nehmen, deren quantitative Bestimmung beim SiO_2 und Graphit auf Schwierigkeiten stößt. SiO_2 läßt sich nicht durch den beim Behandeln des Carborundums mit HF eintretenden Gewichtsverlust bestimmen, da SiC selbst angegriffen wird. Beim Erhitzen mit Bleioxyd im Tiegel reagiert Carborundum heftig, indem SiC in SiO_2 und CO_2 übergeht und Pb abgeschieden wird. Findet man mehr Pb als die theoretisch berechnete Menge, so war dem Carborundum Graphit beigemengt; ist die Menge aber geringer, so ist dies auf die Ggw. von SiO_2 zurückzuführen. Nach dem Bleioxydverfahren

---

[1]) Gazz. chim. ital. **32**, 158—168; vgl. JB. f. 1901, S. 343. — [2]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 243—253. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [5]) Patentbl. **23**, 290. — [6]) Chemikerzeit. **26**, 807—808. — [7]) Daselbst, S. 641—642. — [8]) Daselbst, S. 967.

läßt sich eine genaue Methode zur vollständigen Analyse des Carborundums ausarbeiten. *Lg.*

H. Moissan. Studien über Lithiumsilicid [1]). — Erhitzt man ein Gemisch von fein verteiltem Silicium mit einem Überschuß von Lithium in einem luftleeren Eisenrohre auf dunkle Rotglut, so erhält man ein Gemisch von Lithiumsilicid und Lithium. Letzteres läßt sich am besten dadurch entfernen, daß man es im Vakuum bei einer Temperatur von 400 bis 500° abdestilliert. Die so erhaltenen glänzenden Kriställchen haben eine dunkel indigoblaue Farbe. D. 1,12. Lithiumsilicid ist ein sehr reaktionsfähiger Körper. Im luftleeren Raume auf 600° erhitzt, zerfällt es in Li und amorphes Si; in einer H-Atmosphäre liefert es bei dieser Temperatur Si und Lithiumhydrür. Mit Fluor gelinde erwärmt, bildet es unter Erglühen LiF und SiF_4. Ähnlich reagiert es mit den übrigen Halogenen, es ist jedoch zur Einleitung der Rk. eine höhere Temperatur erforderlich. Beim Erhitzen an der Luft und besonders in reinem O verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung. Mit S bildet es Lithiumpolysulfid und Siliciumsulfid, letzteres entwickelt mit W. H_2S. Ähnlich reagieren Se, P, As, Sb; die dabei entstehenden Verbb. werden durch W. in verschiedenem Maße angegriffen. Die stark reduzierenden Eigenschaften des Lithiumsilicids zeigen sich in seinem Verhalten gegen Cr_2O_3, Fe_2O_3 und Manganoxyde. Mit H_2SO_4, HNO_3 und HCl reagiert es unter Flammenerscheinung. Ist die HCl stark verdünnt, so entwickelt sich ein an der Luft selbstentzündliches Gas, eine ätherische HCl-Lsg. ist dagegen ohne Einw. Wirft man Lithiumsilicid auf W., so bildet sich Si_2H_6-haltiger H, der infolge seines Gehaltes an Si_2H_6 selbstentzündlich ist; sorgt man jedoch dafür, daß das W. nur langsam einwirken kann, was z. B. dadurch geschieht, daß man das Lithiumsilicid mit einer Glycerinschicht bedeckt, so entsteht reiner H. Die Analyse des Lithiumsilicids ergab die Formel Si_2Li_6. *Lg.*

H. Moissan und W. Dilthey. Untersuchungen über das Calciumsilicid $CaSi_2$ [2]). — Durch Erhitzen von CaO mit einem Überschuß von Si im elektrischen Ofen bei 600 Amp. und 60 Volt erhielten Vff. einen Regulus, der äußerlich mit Calciumcarbid und Calciumsilikat bedeckt war, während das Innere aus einem Gemisch von Calciumsilicid und Si bestand. Calciumsilicid hat die Formel $CaSi_2$, seine Bildung verläuft nach der Gleichung $2\,CaO + 5\,Si = 2\,CaSi_2 + SiO_2$. Es bildet silbergraue glänzende Kristalle von der Härte des Quarzes, D. 2,5; es ist unl. in allen organischen Lösungsmitteln, CS_2 und NH_3. Durch H wird es bei Rotglut nicht verändert, F führt es bei gewöhnlicher Temperatur in SiF_4 und CaF_2 über, bei Rotglut verhält sich Cl analog; ähnlich reagieren Br und J. An der Luft erhitzt, oxydiert es sich oberflächlich, im O-Gebläse verbrennt es vollständig. Durch C wird es im elektrischen Ofen in Calciumcarbid und Carborundum übergeführt. Geschmolzenes Cu löst nur Spuren des Silicids; geschmolzenes Al löst es vollständig unter Bildung von Al-Silicid, Fe verhält sich ähnlich. W. zers. das $CaSi_2$ sehr langsam unter Entw. von H, konz. H_2SO_4 und HNO_3 lösen es ebenfalls allmählich. Von 50%iger HF wird das Silicid

[1]) Compt. rend. **134**, 1083—1087. — [2]) Daselbst, S. 503—507; Ber. **35**, 1106—1110.

☛ Diesem Hefte sind beigegeben: Zwei Prospekte der **Verlagsbuchhandlung** von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**, betr. 1. ***Lewkowitsch*, Analyse der Öle, Fette und Wachse.** — 2. ***Baumert*, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie.**

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

W. Kerp und **J. Troeger**

Für 1902

Drittes Heft

(Ausgegeben November 1908)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1908

Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

Be.	bezeichnet	Dr. *Friedr. Bergius* in Schlachtensee bei Berlin.
Bm.	„	Dr. *Alfred Bertheim* in Frankfurt am Main.
Br.	„	Dr. *Borries* in Berlin.
B.	„	Dr. *P. Breull* in Essen an der Ruhr.
H. D.	„	Dr. *H. Danneel* in Friedrichshagen bei Berlin.
Dz.	„	Privatdozent Dr. *Hugo Ditz* in Brünn.
Fa.	„	Dr. *W. Fahrion* in Höchst am Main.
Gthr.	„	Regierungsrat Dr. *A. Günther* in Charlottenburg.
Lg.	„	Dr. *W. Lange* in Berlin.
Lw.	„	Dr. *J. Lewin* in Moskau.
Ltm.	„	Prof. Dr. *A. Lottermoser* in Dresden.
Schr.	„	Dr. *Franz Schröder* in Friedenau.
Tl.	„	Dr. *W. Theel* in Spandau.
Tr.	„	Prof. Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wg.	„	Dr. *P. Waentig* in Leipzig.

unter Feuererscheinung angegriffen; diese Erscheinung tritt auch mit HCl-Gas bei Rotglut ein. Mit konz. HCl bildet sich H, Siliciumwasserstoff und Wöhlersches Silicon. In Alkalien löst sich $CaSi_2$ leicht unter H-Entw. *Lg.*

Zinn.

W. Pfanhauser jr. Zinnschwamm und Zinnkristall durch Elektrolyse [1]). — Wird eine Lsg. von $SnCl_4$ oder $SnCl_2$, die stärker als 1-n ist, bei einer Stromdichte von über 1 Amp. pro 1 qdcm elektrolysiert, so tritt Bildung von kristallisiertem Sn ein. Ist die Lsg. verdünnter, so scheidet sich Sn schwammförmig ab. Eine dickere Zinnschicht läßt sich nur bei Anwendung hochkonz. Lsgg. und geringer Stromdichte erhalten. Die Bäder dürfen keine anderen stark dissoziierten Salze enthalten und müssen in Bewegung gehalten werden. *Lg.*

Paul Bergsoe in Kopenhagen. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weißblech, Legierungen od. dgl. bzw. zur Reinigung des Rohzinns. [D. R.-P. Nr. 126 949] [2]). — Mittels *Stanniverbb.* wird das Sn aus dem Rohmaterial in Lsg. gebracht. Aus dieser Lsg. wird bei Anwendung unlöslicher Anoden das Sn elektrolytisch unter Regenerierung des Lösungsmittels abgeschieden. Letzteres dient zur Auflösung neuer Mengen Sn. *Gthr.*

P. Nauhardt. Über elektrolytische Behandlung des Zinns [3]). — Vf. teilt seine Erfahrungen mit, die er bei einem nach dem D. R.-P. Nr. 118 358 eingerichteten Betriebe zur Wiedergewinnung des Sn aus Weißblechabfällen gemacht hat. Das Verfahren besteht darin, daß der aus 10%iger H_2SO_4 bestehende Elektrolyt durch NH_3 oder $(NH_4)_2SO_4$ soweit abgestumpft wird, daß er Fe, Cu und andere verzinnte Metalle nicht mehr angreift und daß das Sn sich in reinem pulverförmigen Zustande an der Kathode absetzt. Bei Anwendung des näher beschriebenen App. und bei Innehaltung gewisser Stromdichte- und -spannungsverhältnisse ließ sich Sn in äußerst kurzer Zeit von den Abfällen abscheiden. Besonders ist hervorzuheben, daß nach Entfernung der die Abfälle enthaltenden, mit der Anode verbundenen Trommel und nach Umschaltung der Pole sich in dem Bade Gegenstände aus Fe oder Cu, deren Verzinnung in geschmolzenem Zinn nicht möglich ist, in kurzer Zeit vollkommen verzinnen lassen. *Lg.*

Paul Keppich. Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Weißblechabfällen [4]). — Als Elektrolysengefäße dienen Eisen- oder Cementbehälter von 3 m Länge und 1,20 m Tiefe und Breite, als Elektrolyt 12%ige NaOH. Die Temperatur beträgt 60 bis 70°. Die Entzinnung ist in 2 bis 4 Stunden, bisweilen auch nach längerer Zeit beendet. Das in Schwammform sich abscheidende Zinn enthält 1,6 Proz. Pb, was darauf zurückzuführen ist, daß Pb als bleisaures Na an der Anode in Lsg. geht und an der Kathode red. wird. Mit einem Strom von 10 Volt und 800 Amp. lassen sich in 6 Tagen 10 bis 20 Tonnen Weißblech entzinnen. *Lg.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 41—43. — [2]) Patentbl. 23, 145. — [3]) Chemikerzeit. 26, 50—51. — [4]) Österr. Chemikerzeit. 5, 73—74; Ref. Chem. Centr. 73, I, 780—781.

H. Mennicke. Die elektrochemische Entzinnung der Weißblechabfälle mit Ätznatronlösung [1]). — Die Arbeit gibt in ausführlicherer Weise eine zusammenfassende Darst. des gegenwärtigen Standes dieser Industrie. *Lg.*

Albert Kogel in Stuttgart. Verfahren zum dauerhaften Verzinnen von Kupfer- und Messinggegenständen. [D. R.-P. Nr. 133911] [2]). — Der Metallgegenstand wird zunächst zweimal mit einem harten Sn-Überzug versehen, der durch Beizen des Cu- oder Messinggegenstandes, Verzinnen und Ausglühen hergestellt wird. Auf diese Grundverzinnung wird nun das *Glanzzinn* in üblicher Weise aufgetragen. *Gthr.*

Oskar Geisel. Vorschlag zu einer neuen technischen Zinnbestimmungsmethode, besonders in Pinkbädern [3]). — In einer $SnCl_4$-Lsg., die in 10 ccm 0,075 bis 0,100 g SnO_2 enthält, wird durch $^1/_{10}$ n-NaOH in der Kälte Sn quantitativ gefällt, bevor noch alle HCl neutralisiert ist. Als Indicator eignet sich eine 1%ige Malachitgrünlsg. Man titriert so lange, bis der letzte Tropfen NaOH die Fl. um keine Nuance mehr blauer färbt. Die aus der Gleichung $7\,NaOH + 2\,SnCl_4 = Sn(OH)_4 + SnCl(OH)_3 + 7\,NaCl$ berechneten Werte für SnO_2 stimmen mit den auf gravimetrischem Wege gefundenen ziemlich gut überein. Bei Überschuß an HCl ist das Verfahren nicht anwendbar. *Lg.*

Ch. Ratner. Quantitative Bestimmung von Zinn und dessen Trennung von Antimon [4]). — Die bei der Clarke-Rössingschen Trennungsmethode von Sn und Sb nach der Abscheidung des letzteren sich ergebende Fl. muß zur weiteren Bestimmung des Sn von Oxalsäure, die in großen Mengen darin vorhanden ist, befreit werden, was sowohl bei der Arbeitsweise Clarkes sowie der Rössings umständlich und zeitraubend ist. Einfacher und schneller kommt man zum Ziel, wenn man Sn aus der oxalsäurehaltigen Lsg., nach Verjagen des H_2S durch metallisches Zn unter gelindem Erwärmen ausfällt; die vollständige Abscheidung ist meist in 20 Minuten beendet. Nach dem Abfiltrieren und Waschen wird das Metallgemisch mit verd. HNO_3 behandelt, wodurch Zn gelöst und Sn in SnO_2 übergeführt wird. *Lg.*

H. Nissenson und F. Crotogino. Konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel für Zinnlegierungen [5]). — Sn löst sich in der Wärme leicht in konz. H_2SO_4 und wird beim Verdünnen mit W. aus dieser Lsg. quantitativ als SnO_2 abgeschieden. Die auf dieser Tatsache beruhende Analyse der Sn-Legierungen gestaltet sich folgendermaßen: *Bleifreie Legierungen.* 0,5 g der zerkleinerten Legierung werden mit etwa 7 ccm konz. H_2SO_4 gelöst. Ist Pb nicht vorhanden, was aus dem Fehlen eines Rückstandes von $PbSO_4$ erkannt wird, so verd. man mit heißem W., wodurch sich sämtliches Sn und Sb, letzteres in der Oxydulstufe, abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert und besteht nach dem Glühen aus $SnO_2 + SbO_2$; im Filtrat wird Cu, eventuell auch Fe und Cd nach einem der üblichen Verfahren bestimmt. Eine zweite Probe von 0,5 g wird zur Bestimmung des Sb ebenfalls in H_2SO_4 gelöst und aus der mit W. verd. und mit HCl versetzten Lsg. Sb + Cu durch Fällung mit

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 315—320, 357—370, 381—395. — [2]) Patentbl. 23, 1566. — [3]) Chemikerzeit. 26, 553—554. — [4]) Daselbst, S. 873—874. — [5]) Daselbst, S. 984.

metallischem Fe abgeschieden. Für die weitere Verarbeitung kommt in erster Linie die elektrolytische Bestimmung des Sb aus Na_2S-Lsg. oder eines der titrimetrischen Verfahren in Betracht. *Bleihaltige Legierungen*. Handelt es sich nur um die Bestimmung von Pb, oder sind nur Pb und Sn vorhanden, so versetzt man die H_2SO_4-haltige Lsg. mit W. und einer großen Menge NH_4-Oxalat und filtriert nach dem Erkalten das $PbSO_4$ ab. Das Filtrat eignet sich ohne weiteres zur Bestimmung des Sn auf elektrolytischem Wege. Bei Anwesenheit anderer Metalle — Sb, Cu, Fe, Cd, Zn — verwendet man 2 Proben. Bei der einen filtriert man den beim Verdünnen der H_2SO_4-haltigen Lsg. entstehenden Niederschlag ab, führt ihn durch Glühen in $PbSO_4 + SnO_2 + SbO_2$ über und bestimmt deren Gesamtgewicht. Im Filtrat findet man die Menge der übrigen Metalle auf üblichem Wege. Bei der zweiten Probe verfährt man zunächst ebenso wie vorher, löst aber dann den Niederschlag von Pb, Sn und Sb in heißer verd. HCl, filtriert vom $PbSO_4$ ab und bestimmt das Sb, wie bereits oben angegeben; den Gehalt an Sn findet man aus der Differenz. *Lg.*

M. de Jong. Über Stannochlorid [1]). — In der Literatur ist, wie Vf. feststellte, die Tatsache nicht erwähnt, daß $SnCl_2$ in Ä. l. ist. Eine solche Lsg. läßt sich mit Vorteil an Stelle des Bettendorfschen Reagens zum Nachweise von As verwenden, da eine an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeitsschichten entstehende Färbung leichter zu erkennen ist, als eine sich durch die ganze Fl. verbreitende Rk. Nach den Versuchen des Vfs. eignet sich besonders eine folgendermaßen hergestellte Lsg.: 25 g $SnCl_2$ werden mit 100 ccm Ä. geschüttelt; nachdem der größte Teil des Salzes gelöst ist, wird soviel HCl hinzugegeben, bis die äth. Lsg. vollkommen klar ist, die dann abgegossen wird. Die auf As zu untersuchende Substanz wird mit 5 ccm HCl und sodann mit 5 ccm des Reagens versetzt. Nach dem Durchschütteln wird die Mischung 1 Min. lang in W. von 40° gestellt; ein bräunlich roter Ring an der Berührungsstelle zeigt die Anwesenheit von As an, das sich noch in einer Verdünnung von 1:250000 deutlich nachweisen läßt. Da $SnCl_2$ in salzsaurer Lsg. auch ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für $PbSO_4$, das es in $PbCl_2$ überführt, darstellt, so kann es zur Auffindung und Erkennung desselben gut verwendet werden. *Lg.*

K. L. Lehmann. Untersuchungen über die hygienische Bedeutung des Zinns, insbesondere in Konserven [2]). — Die quantitative Bestimmung des Zinns wird nach Zerstörung der organischen Substanz, Abscheidung des Sn als SnS und Überführung in SnO_2 zweckmäßig elektrolytisch oder titrimetrisch ausgeführt. Für das letztere Verfahren ist eine Arbeitsweise ausführlich beschrieben, da dasselbe nur unter gewissen Bedingungen befriedigende Werte gibt. Es ist der Sn-Gehalt von Fleischkonserven ermittelt worden. Aus den über die Giftigkeit von Zinnsalzen angestellten Tierversuchen geht folgendes hervor: 1. Nahrungsmittel, die größere Mengen (100 bis mehrere 100 mg) l. Sn-Salze enthalten, können akute, aber meist leichte Verdauungsstörungen hervorrufen, insbesondere sind ältere Äpfel- und Weinsäure enthaltende Konserven nicht

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 596—601. — [2]) Arch. Hyg. **45**, 88—115; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1270—1271.

unbedenklich. 2. Akute Vergiftungen durch Konserven sind in erster Linie auf Verdorbenheit derselben zurückzuführen; erst, wenn jede andere Erklärung fehlt, ist auf Zinn Rücksicht zu nehmen. 3. Chronische Zinnvergiftungen durch die Mengen, wie sie durch längeren Genuß von Konserven aufgenommen werden können (4 bis 6 mg Sn pro kg und Tag) sind am Menschen bisher nicht beobachtet worden. 4. Idiosynkrasische Empfindlichkeit gegen Zinn ist für einzelne Menschen theoretisch möglich, ein Beweis dafür kann jedoch nicht geführt werden. 5. Falls es sich nicht um stark wein- oder äpfelsaure Konserven handelt, ist keine besondere Vorsicht beim Genuß von Konserven geboten. Über das Verhalten von Weißblech gegen Essig-, Milch- und Citronensäure liegen genügende Erfahrungen bisher nicht vor. *Lg.*

Titan. Germanium. Zirkonium. Seltene Erden. Thorium.

A. J. Rossi. Metallurgie des Titans[1]). — Die Erzeugung von Eisen durch Verhüttung titanhaltiger Erze ist bisher ohne praktische Bedeutung gewesen, es muß aber bereits mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß Mangel an titanarmen Eisenerzen eintritt. Da TiO_2 in der Hochofenhitze nicht red. wird, entsteht bei der Verhüttung titanarmer Erze ein sehr titanarmes Eisen. Zur Herstellung von FeTi-Legierungen muß man beide Bestandteile direkt legieren. Vf. erhielt auch mit Hilfe eines etwas modifizierten Siemensschen elektrischen Ofens bei Anwendung von 200 Pferdestärken in 2 Stdn. 150 bis 250 Pfd. FeTi-Legierung. Mit einem Gehalt von 10 Proz. Ti sind diese silberweiß und grobkörnig, mit 35 Proz. ist eine Kristallisation nicht mehr wahrnehmbar. Die D. und Schmelzbarkeit nimmt mit wachsendem Ti-Gehalt ab. Im elektrischen Ofen, sowie nach dem Goldschmidtschen Verfahren lassen sich FeTi-Legierungen in beliebigem Verhältnis darstellen. Durch Zusatz von Ti zu Eisen oder infolge Mitwirkung des Ti bei der Verhüttung lassen sich die Eigenschaften des Eisens in vieler Beziehung — Zähigkeit und Festigkeit — verbessern. *Lg.*

A. J. Rossi, J. M. Naughton und W. D. Edmonds in New York. Verfahren zur Gewinnung des Titans aus titanhaltigen Eisenerzen. [D. R.-P. Nr. 126091][2]). — Ein Gemisch der *Erze* mit so viel Kohle, als zur Reduktion der Eisenoxyde und Kieselsäure und mit so viel basischen Erden, als zur Bildung eines basischen Titanats dieser Erden erforderlich ist, wird so hoch erhitzt, daß nur Eisenoxyd und Kieselsäure, nicht jedoch *Titansäure* red. werden. Letztere tritt mit der basischen Erde zu einem *Titanat* zusammen. *Gthr.*

Geo L. Waterhouse. Bestimmung des Titans[3]). — Zur Bestimmung des Ti im Eisen löst man 5 g in starker HCl, bringt die Lsg. zur Trockne, nimmt den Rückstand mit HCl wieder auf, filtriert, wäscht das Unlösliche aus, neutralisiert das Filtrat annähernd mit NH_3 und versetzt mit 50 ccm 20%iger Natriumsulfitlsg. Dann gibt man zu der Lsg. 50 ccm Eisessig, sowie 20 g Natriumacetat und kocht 15 Min. Der

[1]) J. Frankl. Inst. 154, 241—262. — [2]) Patentbl. 23, 5. — [3]) Chem. News 85, 198—199.

dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, zusammen mit dem früher erhaltenen Rückstande verascht und mit 10 g Na_2CO_3 bis zum ruhigen Fluß geschmolzen. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit heißem W. wird der verbleibende Rückstand abfiltriert, ausgewaschen, in ein Becherglas gespült, mit 10 ccm verd. HCl und 10 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Etwa ungelöst Bleibendes wird abfiltriert und ausgewaschen. Das klare Filtrat wird mit W. verd., mit NH_3 annähernd neutralisiert und das in Lsg. vorhandene Ferrisalz durch Kochen mit 20 ccm 20%iger Natriumsulfitlsg. red. Schließlich wird die Lsg. wie vorher mit Eisessig und Natriumacetat gekocht und der entstehende Niederschlag abfiltriert, gewaschen und durch Glühen in reines TiO_2 übergeführt. Aus den mitgeteilten Analysen von Eisenlsgg., die mit verschieden großen, aber bekannten Zusätzen von TiO_2-Lsg. versehen waren, sowie von Lsgg., die außerdem Cr, Al, Ni, W, Mo und V enthielten, geht hervor, daß das angegebene Verfahren brauchbare Werte liefert. *Lg.*

Arthur Glässner. Studien zur Zulkowskyschen Theorie über Glas und hydraulische Bindemittel[1]). — Auf Anregung Zulkowskys und im Anschluß an dessen Untersuchungen über das Verhalten von glasbildenden Säuren zu schm. Alkalicarbonaten, sowie zu alkalischen Erden[2]) hat Vf. weitere Untersuchungen darüber ausgeführt, ob die der Kieselsäure nahestehenden Pyrosäuren, die *Titan-* und *Zirkonsäure* beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten und beim Erhitzen mit CaO und ähnlichen Basen ein analoges Verhalten zeigen wie Kieselsäure. Ferner wurde geprüft, wie die Zus. der Hydrate der Säuren beschaffen ist, die sich beim Schmelzen der Tonerde, des Eisen- und Chromoxyds mit Alkalicarbonaten bilden und in Form der entsprechenden Alkalisalze erhalten werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen faßt Vf. etwa folgendermaßen zusammen: Analog der Kieselsäure liefert Titansäure beim Schmelzen mit Pottasche *metatitansaures Kalium*, $TiO_2 . K_2O$. Im Segerschen Ofen mit 2 Moll. $CaCO_3$ erhitzt, ergibt Titansäure ein erdig aussehendes Prod. ohne hydraulische Eigenschaften, das viel weniger W. zu binden vermag, als der Theorie entspricht. Die Konstitution dieser Verb. ließ sich nicht feststellen. Mit schmelzendem Alkalicarbonat verbindet sich Zirkonsäure analog der Titan- und Kieselsäure zu *Monoalkalimetazirkonat*; die Entstehung dieser Verb. erfolgt indessen äußerst langsam. Die beim Erhitzen von Zirkonsäure mit 2 Moll. $CaCO_3$ entstehende Verb. hat keine hydraulischen Eigenschaften, sie spaltet bei Ggw. von W. die Hälfte des Kalks ab und stellt somit ein *Dicalciummetazirkonat* dar. Übereinstimmend mit dem Ergebnis der Untersuchungen Zulkowskys zeigte sich, daß auch Tonerde beim Schmelzen mit K_2CO_3 nur 1 Mol. K_2O aufnimmt. Die Lsg. des so erhaltenen Monokaliumaluminats in W. liefert beim Behandeln mit CO_2 kein Monohydrat, sondern das Trihydrat der Tonerde. Ebenso verbindet sich Eisenoxyd mit nur 1 Mol. K_2O. Das entstehende Ferrit wird durch W. sofort in KOH und kolloidales $Fe(OH)_3$ gespalten. *Lg.*

---

[1]) Chem. Ind. 25, 186—191. — [2]) JB. f. 1898, S. 649—651; f. 1899, S. 631; f. 1900, S. 319—322; f. 1901, S. 340—343.

E. Voegelen. Über Germaniumwasserstoff[1]). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine Germaniumchloridlsg. scheidet sich auf dem Amalgam Ge als graubrauner Überzug ab, gleichzeitig bildet sich Germaniumwasserstoff, der dem entwickelten H beigemengt ist und dessen Flamme eine bläulichrote Färbung erteilt. Beim Hineinhalten einer kalten Porzellanschale in die Flamme schlägt sich Ge als metallisch glänzender Spiegel nieder, der sich vom As- und Sb-Spiegel im Aussehen deutlich unterscheidet. Einen gleichmäßigen, allerdings nur sehr wenig Germaniumwasserstoff enthaltenden Gasstrom erhält man durch Einw. von Zn auf $GeCl_4$-haltige verd. H_2SO_4. Die im Marshschen App. erhaltenen Ge-Spiegel haben zinnähnlichen Glanz und zeigen im durchfallenden Licht eine rote, im reflektierten Licht eine grüne Farbe. Beim Erhitzen im H-Strom verflüchtigen sie sich nicht so leicht wie As-Spiegel. Erhitzt man sie an der Luft oder mit konz. HNO_3, so gehen sie in Dioxyd über, das in salzsaurer Lsg. durch H_2S als weißes, in $(NH_4)_2S$ l. Germaniumsulfid gefällt wird. Versuche, die Formel des Germaniumwasserstoffs durch Zers. in seine Komponenten auf eudiometrischem Wege zu bestimmen, scheiterten daran, daß der die Ge—H-Verb. enthaltende H nur äußerst geringe Mengen des ersteren Gases enthält. Die Analyse des durch Einleiten von germaniumwasserstoffhaltigem H in $AgNO_3$-Lsg. erhaltenen Germaniumsilbers führte mit einiger Sicherheit zu der Formel GeH_4, die ihre Bestätigung durch das folgende Verhalten fand: Germaniumwasserstoff setzt sich mit belichtetem S zu GeS_2 und H_2S um. Je nachdem dem Germaniumwasserstoff die Formel GeH_4 oder GeH_2 (bzw. Ge_2H_4) zukommt, erfolgt die Umsetzung nach einer der Gleichungen:

$$GeH_4 + 4S = GeS_2 + 2H_2S$$
$$GeH_2 + 3S = GeS_2 + H_2S$$

Durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem im S hinterbliebenen GeS_2 und dem mit dem H entwichenen H_2S ließ sich entscheiden, daß der Vorgang nach der ersten Gleichung verläuft, daß also die Formel GeH_4 — Germaniummethan — die richtige ist. *Lg.*

E. Wedekind. Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde[2]). — Zwecks Bereitung größerer Mengen Zirkonerde prüfte Vf. das Verfahren von L. Renaux[3]) nach, das eine Modifikation des von Moissan und Lengfeld[4]) angegebenen Verfahrens darstellt und bei dem als Reduktionsmittel nicht Kohle, sondern Calciumcarbid verwandt wird. Er fand, daß auch die Renauxsche Arbeitsweise an dem Übelstande leidet, daß die Reduktion im elektrischen Ofen unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen nicht immer zu gleichmäßigen Prodd. führt. Ferner erwies sich die Überführung des rohen Zirkoncarbids in reine Zirkonerde als umständlich. Vf. hat folgendes Verfahren ausgearbeitet. Ein Gemisch von 20 Tln. fein gepulvertem Zirkon, 12 Tln. CaO und 7 Tln. reiner Kohle wird in einem cylindrischen Kohletiegel im elektrischen Ofen mit einem Strom von 1000 Amp. und 50 Volt 7 Min. lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird der stark zusammengeschmolzene

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 325—330. — [2]) Daselbst **33**, 81—86. — [3]) Contribution à l'étude de la zircone; Diss. Paris-Vincennes 1900. — [4]) Compt. rend. **122**, 651; JB. f. 1896, S. 470.

Tiegelinhalt in kaltes W. geworfen, wobei eine nur geringe Acetylenentw. eintritt, wiederholt mit stark verd. HCl behandelt und schließlich mit W. gewaschen. Das so gereinigte Carbid wird sodann in lauwarmem Königswasser gelöst und die über Asbest filtrierte Lsg. zur Abscheidung reiner Zirkonerde entweder nach der Schwefeldioxydmethode oder, was besser ist, nach der Weinsäuremethode behandelt. Zu diesem Zweck wird das mit W. verd. Königswasserextrakt mit konz. Weinsäurelsg. versetzt und in überschüssiges NH_3 gegossen; außerdem wird $(NH_4)_2S$ hinzugefügt. Nach dem Filtrieren wird angesäuert und mit überschüssigem H_2O_2 versetzt; der entstehende Niederschlag von Zirkoniumsuperoxyd wird nach dem Stehen über Nacht abfiltriert, gewaschen und durch Glühen in reines ZrO_2 übergeführt. Der chemische Vorgang bei der Reduktion des Zirkons durch nascierendes Calciumcarbid verläuft vermutlich auf folgende Weise: $ZrSiO_4 + 2CaC_2 = ZrC + SiC + 2CaO + 2CO$. Im Anschluß hieran teilt Vf. das von Renaux beschriebene Verfahren zur Darst. von Zirkonchlorid aus Zirkoncarbid mit, das sich gut bewährt hat und auf der Umsetzung nach der folgenden Gleichung beruht: $CZr + 4Cl = ZrCl_4 + C$. Der App. ist im wesentlichen derselbe, wie er zur Darst. von wasserfreiem $AlCl_3$ aus Al und Cl benutzt wird. An Stelle des Glasrohres dient jedoch ein Porzellanrohr. *Lg.*

Edgar Wedekind. Über die Reduktion der Zirkonerde[1]. — *Zirkonerde* und *Bor.* ZrO_2 und B ergaben, in annähernd äquimol. Mengen im elektrischen Ofen erhitzt, eine dunkle poröse, nicht einheitliche Masse, die gegen W. ziemlich beständig ist und sich in HCl unter Gasentw. löst. Konz. H_2SO_4 wird zu SO_2 red. Erhitzt man die Masse nochmals bei größerer Hitze, so geht sie in eine grauschwarze Schmelze von metallischem Aussehen über. Die Analyse ergab 57,91 Proz. Zr, 30,16 Proz. C. Es konnte jedoch nicht entschieden werden, ob ein kohlehaltiges Borid des Zr oder ein Zirkoniumborocarbid vorliegt. Aus geschmolzenem Cu — im elektrischen Ofen — wurde er in schwärzlichen Kriställchen erhalten. Eine bleigraue Masse entsteht, wenn man ZrO_2 mit einer der Gleichung $3ZrO_2 + 4B = 2Br_2O_3 + 3Zr$ entsprechenden Menge B erhitzt; wendet man einen großen Überschuß an B an, so bildet sich eine glanzlose Schmelze. *Zirkonerde und Silicium.* Läßt man Si im Überschuß auf ZrO_2 einwirken, so erhält man einen metallisch glänzenden Regulus, der in der Mitte mit silberglänzenden Kriställchen durchsetzt ist. Das Rk.-Prod., das durch Behandeln mit KOH von ungebundenem Si befreit werden kann, ist jedenfalls ein neues Silicid, das Zirkoniumsilicid. *Lg.*

J. H. Gladstone und Walter Hibbert. Kolloide des Zirkoniums im Vergleich mit denen anderer Elemente der vierten Gruppe[2]. — Zirkonium gibt ein Kolloid mit deutlichen Eigenschaften, die denen der Kolloide des Si, Sn, Ti und Th ähnlich sind. Beim Eintragen von Zirkoniumtetrachlorid in W. entsteht eine Lsg., die beim Erhitzen ein Gel liefert, das an der Luft W. verliert. Die erste Diffusionsfl. war reich an spitzen Kristallen, die sich als Oxychlorid erwiesen. In den späteren Diffusionsfll. traten an Stelle dieses Körpers Kristalle von anderer Gestalt auf, die frei von Cl und äußerst zersetzlich waren. Die Lsg. des Zirkonium-

[1]) Ber. 35, 3929—3932. — [2]) Chem. News 86, 175.

kolloids scheidet leicht schwammige Gebilde ab, die denen bei der Kieselsäure beobachteten ähnlich sind. *Lg.*

Bohuslaw Brauner. Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System von Mendelejew[1]). — Vf. stellt die Resultate der von ihm und anderen Forschern ausgeführten Untersuchungen über die Wertigkeit und die Atomgewichte der Elemente der seltenen Erden zusammen und gelangt zum Schluß, daß diese Elemente eine interperiodische Gruppe im periodischen System bilden, ähnlich der 8. Gruppe. Er gruppiert sie folgendermaßen, vom *Ce* beginnend und mit einem bisher noch unbekannten Element mit einem Atomgewicht etwa 180 schließend.

Reihe 7 → Ag Reihe 8 → Cs	Cd Ba	In La	Sn	Sb	Te	J	Xe
133	137	139	Ce = 140				
			Pr = 141				
			Nd = 144				
			— —				
			Sm = 148				
			Eu = 151				
			— —				
			Gd = 156				
			— —				
			Tb = 163				
			— —				
			Ho = 165				
			Er = 166				
			— —				
			Tm = 171				
			Yb = 173				
			R = 180	Ta	W	190	Os, Ir, Pt
Reihe 9 → Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—
Reihe 10 → —	Rad.?	—	Th	—	U	—	—

Würde diese Änderung des periodischen Systems angenommen werden, dann hätten wir links von der Gruppe der seltenen Erden in der 9. Reihe keine Analoga der schweren Metalle der Reihe 7: Ag, Cd, In, Sn, zu erwarten, ebensowenig rechts Analoga von Sb, Te, J, Xenon. Ebenso würde *Yb* aus der 3. Gruppe der Reihe 10 als Analogon von *La* verschwinden, da *Yb*, das viel basischer als *La* ist, doch nicht hineinpaßt. Die Tatsache, daß bis jetzt keine der fehlenden Analoga der Reihen 7 und 8 entdeckt sind und daß dagegen Elemente existieren, die Atomgewichte besitzen, welche zwischen 140 und 180 liegen, d. h. welche den noch fehlenden Elementen gehören müßten, macht es wahrscheinlich, daß zwischen *Ce* und *Ta* keine anderen Elemente als die der seltenen Erden liegen. Zur Vervollständigung des periodischen Systems müßten dann bis zum *Uran* nur noch neun Elemente aufgefunden werden, außer denen noch eine ganze Reihe von Elementen der seltenen Erden existieren könnte, deren Atomgewichte zwischen 140 und 180 liegen und die die neue interperiodische Gruppe — Gruppe der chemischen Asteroïde — ganz ausfüllen würden. *Lw.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 142—153.

Bohuslaw Brauner. Ein Beitrag zur Kenntnis der Metalle der Ceriumgruppe [1]). — Auf Grund eigener Arbeiten und solcher anderer Autoren glaubt Vf. sich berechtigt, eine Änderung des periodischen Systems der Elemente in dem Sinne vornehmen zu müssen, daß er die seltenen Erdmetalle Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium auf *einer* Stelle in der *vierten* Gruppe und *achten* Reihe des periodischen Systems einreiht, während sie bisher in der dritten Gruppe Platz gefunden hatten. Die neunte Horizontalreihe verschwindet auf diese Weise, während in der achten sich an die selteneren Erden das Tantal anreiht. Es ist dann nicht notwendig, Analoga der Schwermetalle oder von Sb, Te und J innerhalb der Atomgewichtsgrenzen 140 bis 180 anzunehmen, die erst aufgefunden werden müßten. Ytterbium verschwindet dann aus Gruppe 3, was wegen seiner geringeren Basizität als Lanthan erwünscht wäre. Im abgeänderten System würde Au das Analogon von Ag, Hg von Cd, Tl von In, Pb von Sn, Bi von Sb. Es wären noch die folgenden unbekannten Elemente zur Vervollständigung des Systems aufzufinden: Ekamangan (100), Dwimangan (190), Ekatellur (212), Ekajod (214), Ekaxenon (218), Ekacäsium (220), Ekabaryum (225, wahrscheinlich Radium), Ekalanthan (230), Ekatantal (235). Von den genannten bekannten seltenen Erden kommt dem Cer und dem Praseodym zweifellos elementare Natur zu, während die elementare Natur von Neodym, Terbium, Samarium, Europium, Holmium, Erbium, Thulium zweifelhaft ist. In der Mitte stehen Gadolinium und Ytterbium. Die Basizität sinkt, die Löslichkeit des Ammoniumdoppelnitrats wächst mit steigendem Atomgewicht. Die Möglichkeit der Auffindung direkter Methoden zur Trennung der seltenen Erden scheint dem Vf. sehr gering. *Wg.*

G. P. Drossbach. Beitrag zur Chemie der Monazitbestandteile [2]). — Zur Trennung des *Yttriums* von Erbium gibt Vf. folgende Abänderung der früher gebräuchlichen Fraktionierung der Chloridlsgg. mit NH_3 an: 40 g des im wesentlichen Yttrium- und Erbiumoxyd enthaltenden Oxydgemenges werden in Salzsäure gerade aufgelöst; nun wird nochmals soviel (27 g) des im W. aufgeschlämmten Oxydgemenges zugefügt, daß die überstehende Fl. keine Erbiumbande mehr zeigt. Dann werden Fl. und Niederschlag durch Dekantieren getrennt und der Niederschlag mit Chlorammonium ausgekocht. Man erhält auf diese Weise drei Fraktionen, deren letzte 94 Proz. Yttriumoxyd enthält. Wendet man das gleiche Verfahren auf *Didymoxyd* an, so erhält man neben dem darin enthaltenen Lanthan praseodymreiche Fraktionen. Zur Herstellung *neodymreicher* Fraktionen löst man Didymcarbonat in K_2CO_3-Lsg. und verdünnt die Lsg. mit verd. K_2CO_3-Lsg.; die Lsg. enthält neben Erbium und Samarium fast nur Neodym, das man behufs weiterer Reinigung als Magnesiumdoppelnitrat umkristallisiert. Die Mutterlaugen enthalten neben Neodym Samarium und Erbium. Man fällt erstere beiden Metalle mit Natriumbisulfitlsg. und wendet dann zur teilweisen Trennung von Neodym und Samarium wiederum das oben beschriebene Oxychloridverfahren an. Dabei fand Vf., daß die Neodymfraktionen die Banden $\lambda = 472$ und $\lambda = 479$ verloren. Entgegen neueren Ansichten hält es

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 1—30. — [2]) Ber. 35, 2826—2831.

Vf. für möglich, Cer vom Didym und Lanthan zu trennen. Versetzt man nämlich eine Didym-Lanthan-Cerchloridlsg. mit so viel Carbonatgemenge, daß das Didym und Lanthan, welches zugefügt wurde, dem Cer äquivalent ist, so scheidet sich beim Einleiten von Cl oder Zusatz von Permanganat didymfreies Cer quantitativ ab. Zinkoxyd leistet gleiche Dienste. Ebenso hält Vf. die neuerdings an der Zuverlässigkeit der H_2O_2-Rk. des Cers erhobenen Zweifel für unberechtigt. *Wg.*

W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss. Über die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse [1]. — Zur Herstellung größerer Mengen einiger Metalle der Cergruppe haben die Vff. mit Erfolg die Schmelzelektrolyse angewandt. Zum Einschmelzen der Elektrolyten bedienten sich die Vff. eines zwischen den Elektroden angebrachten Glühstäbchens aus Kohle, das nach dem Einschmelzen aus dem Tiegel entfernt wurde. Die Elektroden bestanden aus Kohle, der Schmelztiegel war ein doppelwandiges Gefäß aus Kupfer, das sich während der Elektrolyse mit einer Schicht des festen Elektrolysenmaterials überzog, da in dem Mantel kaltes W. zirkulierte. Um das Elektrolysenmaterial während der Elektrolyse flüssig zu erhalten, wurde die Kathode möglichst dünn gewählt, wodurch sie bei Stromdurchgang ins Glühen geriet. Die in der Luft befindlichen Teile der Kathode mußten dann mit Asbestwickelung vor dem Verbrennen bewahrt werden. Bei einem Schmelzofen größerer Konstruktion wurde die Wärme mittels zweier anderer Kohleelektroden durch Wechselstrom zugeführt. Einige Vorversuche mit Kryolith und Chlorblei lieferten befriedigende Ausbeuten an Metall. Die Elektrolyse von wasserfreiem Cerchlorür unter Zusatz von Kalium-Natriumchlorid mit einer Stromstärke von 30 bis 40 Amp. und Spannung von 12 bis 15 Volt lieferte Ausbeuten von 23, 23, 29 g. Das erhaltene Metall war fast rein, vom spez. Gew. 6,786, eisengrauer Farbe, lebhaftem Metallglanz und sehr oxydabel. Von heißem W. wird es schnell unter H-Entwickelung angegriffen. Die Elektrolyse von Neodymchlorid lieferte in einem Falle 14,5 g Metall. Hierbei war es nötig, durch Zusatz von Baryumchlorid zur Schmelze ihren Widerstand möglichst groß zu halten, was nötig ist, um das sich bildende Metall in der Schmelze flüssig zu erhalten. Vff. haben weiter Mischoxyde des Handels aus der Cergruppe in einer Lsg. von Kryolith elektrolysiert, wobei außer Aluminium auch stets Si in dem abgeschiedenen Metall gefunden wurde, und endlich die Elektrolyse mit Kohleelektroden benutzt, um unl. Oxyd- und Phosphatgemische des Cers in Cercarbid und mit Hilfe dieses in l. Salze überzuführen. Neben dem Carbid CeC_2, das mit HCl Acetylen und Äthylen liefert, scheint noch ein anderes, kohlenstoffärmeres Carbid zu entstehen. *Wg.*

Alice MacMichael Jefferson. Aromatische Basen als Fällungsmittel für seltene Erden [2]. — Es wurde die fällende Kraft der aromatischen Basen Anilin, o-Toluidin, Xylidin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzylamin, Pyridin, Piperidin, Chinolin und Phenylhydrazin auf die Salze folgender seltener Erden untersucht: Zirkon, Thorium, Cerium, Lanthan, Neodym und Praseodym, in der berechtigten Erwartung, eine Abtrennung des einen oder anderen Elementes von der übrigen Gruppe

[1]) Ann. Chem. **320**, 231—269. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 540—562.

erreichen zu können. Zirkonium wird von allen oben genannten Basen fast quantitativ gefällt, Thorium und Cer von der Mehrzahl, Lanthan, Neodym und Praseodym nur von Benzylamin und Piperidin. Mit Chinolin kann man Thorium und Zirkonium von Neodym, mit Anilin beide von Lanthan trennen. Thorium kann man von Lanthan auch mit Chinolin trennen. Mit o-Toluidin kann man Cer von Praseodym trennen, letzteres von Thorium mit Anilin. Xylidin trennt Zirkonium von Lanthan und Praseoydm. *Wg.*

R. J. Meyer. Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden[1]). — Die vollkommene Trennung und Reindarstellung der seltenen Erden ist noch nicht geglückt, ebenso wie gewisse Methoden zum Nachweis von Cer und Lanthan sich als nicht einwandfrei erwiesen haben. Vf. unternimmt es daher, die neuerlich von H. Behrens vorgeschlagene mikroskopische Methode zur Unterscheidung der Ceriterden zu prüfen. Versuche, die mit den möglichst reinen Oxyden von Didym, Praseodym, Neodym, Samarium, Lanthan und Cer und künstlichen Gemischen derselben angestellt wurden, ergaben folgendes: Das mikroskopische Bild der von Behrens zur Prüfung empfohlenen Succinate hängt sehr von der Konz., mithin der Kristallisationsgeschwindigkeit und von der Anwesenheit anderer Erden ab. Praseodym- und Neodymsuccinat lassen sich nicht unterscheiden in Gemischen, da sie in jedem Verhältnis isomorphe Mischkristalle bilden. Samariumsuccinat ist isomorph mit Didymsuccinat. Bestätigt wird die Beobachtung von Behrens, daß das Auftreten von Rhomboiden auf das Vorhandensein von Lanthan schließen läßt. Es läßt sich besonders in Cerpräparaten, die als Succinate in Büschelform kristallisieren, leicht nachweisen. Eine erfolgreiche Prüfung von Gemischen seltener Erden nach dieser mikroskopischen Methode setzt eingehendes Vorstudium voraus. *Wg.*

R. J. Meyer. Der mikroskopische Nachweis der seltenen Erden[2]). — Weitere Versuche des Vfs. über den Gegenstand haben gezeigt, daß das Auftreten von Rhomboiden bei Kristallisation von Cersuccinat *nicht* auf der Anwesenheit von Lanthan beruht, sondern daß es nur eine Funktion der Kristallisationsgeschwindigkeit ist, ob beim Kristallisieren einer Cerlsg. Büschel oder Rhomben auftreten. Mischungen von Cer- und Lanthanlsgg. zeigen dieselben Kristallisationserscheinungen wie reine Cerlsgg. Wahrscheinlich sind Cer und Lanthan isodimorph. Aus dem Auftreten von Rhomben bei der Kristallisation kann jedenfalls nicht auf die Anwesenheit von Lanthan geschlossen werden. *Wg.*

Bohuslaw Brauner und Frantisek Pavlicek. Revision des Atomgewichts des Lanthans[3]). — Die Ergebnisse der neuesten zuverlässigsten Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans schwanken zwischen 135,0 und 139,7, was trotz der zahlreich erfolgten Bestimmungen neue Versuche notwendig macht. Vf. stellt reines Lanthanoxyd aus einem Cerit dar, indem er zunächst die fraktionierte Kristallisation des Ammoniumdoppelnitrats, ferner die Fraktionierung durch teilweise Schmelzung des Lanthannitrats mit Kalium- und Natriumnitrat (Debray-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 31—44. — [2]) Daselbst, S. 113—116; vgl. das vorige Referat. — [3]) Chem. Soc. J. **81**, 1243—1269; vgl. auch JB. f. 1901, S. 353 f.

Schützenbergersche Methode) und endlich fraktionierte Fällungen mit Kaliumhydroxyd vornimmt. Die Frage, ob Lanthan ein Gemisch verschiedener Elemente darstellt, wird dahin beantwortet, daß das vom Vf. zu seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzte Lanthan als einheitlich angesehen werden muß, insbesondere, daß es Elemente mit niedrigerem Atomgewicht nicht enthält. Ferner ergibt die Untersuchung, daß alle nach der Sulfatmethode bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans mit einem Fehler behaftet sind, der das Atomgewicht zu klein erscheinen läßt. Das von den Autoren synthetisch dargestellte Sulfat ist nämlich nicht einheitlich, sondern enthält saures Sulfat. Neu ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen der Vff. nach drei verschiedenen Methoden, über deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ergaben als wahrscheinlichste Zahl La = 139,04. *Wg.*

Harry C. Jones. Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Lanthans [1]). — Die Resultate der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans differieren beträchtlich voneinander, wahrscheinlich weil das angewandte Material in mehreren Fällen unrein war. Die von Brauner und Pavlicek angeführte Vermutung, daß das Sulfat immer saures Sulfat enthalte, konnte vom Vf. darauf zurückgeführt werden, daß sich beim Erhitzen von Lanthansulfat mit Ammoniumcarbonat Ammoniumsulfat bildet, was die von den genannten Autoren beobachteten H_2SO_4-Verluste erklärt. Vf. führte, von Ammoniumlanthannitrat ausgehend, dies mehrmals abwechselnd in das Oxyd und Oxalat über, wodurch schließlich ein reines Oxyd erlangt wurde, durch dessen Überführung in Sulfat das Atomgewicht zu 138,77 als Mittelwert aus zwölf Bestimmungen erhalten wurde. Lanthanoxalat läßt sich wegen eines Gehalts an H_2O bis zu seinem Zersetzungspunkt nicht zu Atomgewichtsbestimmungen verwerten. *Wg.*

Robert Marc. Über den Einfluß eines Cergehalts im didym- und praseodymhaltigen Lanthan [2]). — Beim Lösen und Wiederfällen eines gewöhnlichen braunen Didymoxyds, das weder mit Wasserstoffsuperoxyd, noch mit Ammoniumpersulfat die Cer-Rkk. gab, ließen sich eine braune und eine graue Fraktion erhalten, von denen erstere, mit H_2O_2 geprüft, sich nunmehr als cerhaltig erwies, während das graue Oxyd mit HCl keine Chlorentw. gab, also als superoxydfrei angesprochen werden mußte. Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung lieferte folgende Ergebnisse. Didymoxyd ist grau, braun nur, wenn cerhaltig. Bis zu einem Gehalt an Cer von 2 Proz. versagen die H_2O_2- und die Ammoniumpersulfatrk. In solchem Didymoxyd ist der Superoxydgehalt auf Rechnung des Cers zu setzen, bei höherem Gehalt an Cer ist auch Superoxyd von Praseodym und Neodym vorhanden, von letzterem jedoch nur bei Anwesenheit des ersteren. Lanthan und Neodym wirken hindernd auf die Superoxydbildung des Praseodyms, das jedoch bei Abwesenheit ersterer durch sehr geringe Cermengen vollständig in Superoxyd übergeführt wird. Vf. erklärt aus diesen merkwürdigen Tatsachen die Unstimmigkeiten zwischen Brauner und anderen Autoren bei den Versuchen, die Formel des Praseodymsuperoxyds zu ermitteln. *Wg.*

---

[1]) Amer. Chem. J. **28**, 23—34. — [2]) Ber. **35**, 2370—2376.

H. Behrens. Ein Beitrag zur Kenntnis der Metalle der Ceriumgruppe[1]). — Bei den Ceritmetallen steht die Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften und die zerstreute Verteilung im periodischen System in deutlichem Widerspruch. Vf. hält daher erneute Untersuchungen möglichst aller kristallisierenden Verbb. dieser Elemente unter Zuhilfenahme der mikrochemischen Analyse und der mikroskopischen Mineraluntersuchung für wünschenswert. Zur Abtrennung der Metalle der Cergruppe: Cerium, Lanthan, Didym, Samarium, Decipium, Neodym, Praseodym dient die Ausscheidung als Sulfate, die Fällung mit Oxalsäure und die Darstellung der *Formiate.* Diese bilden entweder Pentagondodekaëder oder kristallisieren zuweilen in kleinen Stäbchen. Die *Acetate* kristallisieren nicht leicht. Lanthanacetat in dünnen Prismen, die mit dem Praseodymsalz Mischkristalle bilden. Basisches Lanthanacetat gibt mit Jod die bekannte Färbung, die jedoch durch Ggw. von Cer beeinträchtigt wird. Andererseits erfolgt die Rk. mit H_2O_2 nur bei Anwesenheit von Cer. Succinate werden aus schwach saurer Lsg. gefällt; sie bilden sphäroidische und prismatische Kristalle. Lanthan und Praseodym, Cer und Praseodym bilden Mischkristalle. Auch als Salicylate können die Cermetalle gefällt werden. Nach der Ammoniumnitratmethode von Auer v. Welsbach können Cer und Neodym getrennt werden. Reindarstellung des Praseodyms und Abscheidung des Lanthans erscheinen aussichtslos. Es werden weiter die Verfahren von Mosander, Holzmann und Hermann zur Abscheidung des Lanthans besprochen und einige Erfahrungen bezüglich der Reindarstellung der Metalle der Ceritgruppe mitgeteilt. Samarium kann von Praseodym durch Fraktionieren mit NH_3 getrennt werden. Neodym wird zweckmäßig mit Ammoniumsuccinat gefällt. *Wg.*

Richard Jos. Meyer und M. Koss. Ein neues Verfahren zur Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden[2]). — Die Abscheidung als basisches Sulfat erlaubt zwar, das Cer in einer Operation quantitativ aus dem Ceriterdengemisch abzuscheiden, jedoch ist dieses Cer stets durch Didym verunreinigt. Außerdem macht es Schwierigkeiten, das Sulfat ganz zur weiteren Reinigung in das Ceriammoniumnitrat überzuführen. Vff. haben im Magnesiumacetat ein Reagens gefunden, mit dem es gelingt, Cer im vierwertigen Zustande völlig frei von Lanthan und Didym abzuscheiden, allerdings nicht quantitativ. Versuche im einzelnen ergaben, daß Cerisalze durch Natriumacetat quantitativ gefällt werden, jedoch fällt bei Ggw. von Didym ein Teil davon mit, obgleich Didym allein durch Na-Acetat nicht fällbar ist. Ist H_2O_2 gleichzeitig zugegen, so fällt auch Didym allein als Superoxydacetat, eine Rk., die zur Trennung des letzteren von Lanthan verwertet werden kann. Die Fällung des Cers mit Ammoniumpersulfat ist nicht quantitativ, da sich freie Schwefelsäure bildet. Verwendet man zur Neutralisation Natriumacetat, so kann, falls Persulfat und Acetat in ganz bestimmten Mengenverhältnissen zugesetzt werden, die Fällung quantitativ sein. *Wg.*

C. Richard Böhm. Die modifizierte Chromsäure-Trennungsmethode in ihrer Anwendung auf die Ceritelemente[3]). — Vf. beschreibt

---

[1]) Arch. néerl. sc. exact. et nat. [2] 6, 67—93; Ref. Chem. Centr. 73, I, 296—297. — [2]) Ber. 35, 672—678. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1282—1299.

ausführlich die Anwendung der abgeänderten Krüssschen Chromatmethode auf die Trennung der *Ceritelemente.* Aus neutralen Salzlsgg. der Cerit- oder Gadoliniterden werden mittels Kaliumchromatlsg. die neutralen Erdchromate der allgemeinen Formel $R_2(CrO_4)_3 + nH_2O$ fraktioniert gefällt. Man gelangt am schnellsten zum Ziel, wenn die ll. Dichromate der Erden mit gelbem Kaliumchromat unter näher beschriebenen Bedingungen und Vorsichtsmaßregeln gefällt werden. *Gthr.*

C. R. Böhm. Cerium oxalicum medicinale als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Ceritelemente [1]). — Das Cerium oxalicum medicinale ist ein Nebenprod. bei der Darst. des Thornitrats aus Monazitsand und enthält als solches sämtliche seltene Erden der Cergruppe. Vf. unternahm es, die einzelnen Elemente aus 80 kg des pharmazeutischen Prod. darzustellen. Zur Abscheidung der Hauptmenge des Cers bediente er sich der von Auer v. Welsbach empfohlenen Methode der Darst. des Ceriammoniumnitrats. Zur Abscheidung des noch bei den übrigen Erden befindlichen Cers benutzte Vf. ein Verfahren, bei dem die stärker basischen Erden die schwächer basischen aus ihren Salzen ausschieden. Der Grad der Cerfreiheit der Salze konnte darauf durch die Farbe der Oxydfällung mit NH_3 und H_2O_2 erkannt werden. In dem cerfreien Material konnte das Lanthan als Lanthanammoniumnitrat ausgeschieden werden. Die Abtrennung des Didyms erforderte eine langwierigere Arbeit. Das Verhältnis von Neodym und Praseodym wurde spektralanalytisch ermittelt. Es ergab sich, daß in dem Ceroxalat durchschnittlich 16,2 Proz. Neodym und 8,0 Proz. Praseodym vorhanden waren. Samarium endlich wurde durch Herstellung von Photogrammen des Absorptionsspektrums der Lsg. im Ultraviolett nachgewiesen. Bei den Ytteriterden begnügte sich Vf. mit dem qualitativen Nachweis derselben, da diese nur in geringer Menge im Ausgangsmaterial vorhanden waren. Zusammenfassend gibt Vf. die Zus. des Cerium oxalicum medicinale wie folgt an: Ceriterden 99,71 Proz., davon Ce_2O_3 51,35 Proz., La_2O_3 24,16 Proz., Nd_2O_3 16,20 Proz., Pr_2O_3 8,0 Proz., Samarium Spuren; Ytteriterden 0,2 Proz. *Wg.*

C. R. Böhm. Cerium oxalicum medicinale [2]). — Dieses Handelssalz enthielt folgende Erden: 51,35 Proz. Ce_2O_3, 24,16 Proz. La_2O_3, 11,96 Proz. Nd_2O_3, 12,24 Proz. Pr_2O_3, Spuren von Samarium und 0,2 Proz. qualitativ nur nachgewiesene Yttererden. Zur Reinigung glüht man das oxalsaure Cer stark und bringt die entstandenen Oxyde durch Erwärmen mit konz. HNO_3 in Lsg. Zu dieser fügt man eine der Oxydmenge entsprechende Menge NO_3NH_4, engt ein und reinigt das sich abscheidende Ceriammoniumnitrat durch wiederholtes Umkristallisieren. Ist das Doppelsalz gereinigt, so fällt man mit KOH Cerhydroxyd, löst es in HNO_3 oder HCl und fällt aus schwach saurer Lsg. mit Oxalsäure. Ein weiterer Teil der Arbeit behandelt die Rkk. des Cers und die Prüfung des oxalsauren Cers. *Tr.*

C. R. Böhm. Prüfung von Cerium oxalicum medicinale [3]). — Es handelt sich zunächst in dieser Arbeit um eine Zusammenstellung der auf die qualitative und quantitative Cerbestimmung bezüglichen Lite-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 372—380. — [2]) Pharm. Zeitg. 47, 297—298. — [3]) Daselbst, S. 737—739.

ratur. Zum Schluß gibt Vf. dann an, wie man *Ceroxalat* am besten qualitativ und quantitativ prüfen kann. *Tr.*

G. P. Drossbach. Über Cerium oxalicum medicinale[1]). — Vf. verwahrt sich dagegen, daß die von C. R. Böhm beschriebene Monazitverarbeitungsmethode von ihm stamme. Böhm hat aus 80 kg Ceriumrohoxalat zum Preise von 150 *M* 8 kg Praseodymoxyd gewonnen. Für 150 *M* sind im Handel 30 g Praseodymoxyd erhältlich. Ceriumoxyd kann durch einmalige Fällung nach der Muthmannschen ZnO-Methode rein abgeschieden werden. Die Anwesenheit von 24 Proz. Lanthan in Monazitoxyden erscheint dem Vf. unglaublich. *Wg.*

C. R. Böhm. Cerium oxalicum medicinale[2]). — Entgegnung an G. P. Drossbach[3]), die sachlich Bemerkenswertes nicht enthält. *Wg.*

R. J. Meyer und M. Koss. Die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf die Ceriterden[4]). — Läßt man die Chloride der seltenen Erden aus alkoholischer Chlorwasserstoffsäure kristallisieren, so entstehen kristallalkoholhaltige Chloride, deren A. sich bei 100° nur unter gleichzeitigem Verlust an HCl austreiben läßt. Mit Pyridin bilden die Chloride alkoholhaltige Doppelsalze. Didym liefert die *Verb.* $DiCl_3, 3\,C_2H_6O$, deren Lsg. ein anderes Absorptionsspektrum zeigt als die des Hydrates und bei Wasserzusatz das Hydrat $DiCl_3 + 6\,H_2O$ liefert. Praseodym liefert die *Doppelverb.* $PrCl_3, 3\,C_5H_5N.HCl + x\,C_2H_6O$, Neodym die blaue *Verb.* $NdCl_3, 3\,C_5H_5N.HCl$, Cer die weiße, hygroskopische *Doppelverb.* $CeCl_3, C_5H_5N.HCl + 2\,C_2H_6O$, Lanthan endlich das *Alkoholat* $LaCl_3.2\,C_2H_6O$, das *Hydrat* $2\,LaCl_3 + 15\,H_2O$ und die *Pyridindoppelverb.* $2\,LaCl_3.3\,C_5H_5N.HCl + 2\,C_2H_6O$. *Wg.*

R. J. Meyer und M. Koss. Die Jodometrie des Cerdioxyds und der Didymoxyde[5]). — Da geglühtes Cerdioxyd von HBr und HJ unter Freiwerden der Halogene angegriffen wird, so kann die Dest. im Bunsenschen App. mit salzsaurer KJ-Lsg. zur Bestimmung des aktiven O angewandt werden. Zur Erzielung richtiger Werte ist der Luftsauerstoff auszuschließen und kein zu großer Überschuß von JK anzuwenden. Bei Ggw. von Didym wird aus Cerdioxyd mehr J ausgeschieden, als dem Gehalt an CeO_2 entspricht. Praseodymsuperoxyd hat entsprechend der bei der Reduktion mit H abgegebenen O-Menge die Formel PrO_2. Mit sauren Reduktionsmitteln, sowie bei Ggw. von Lanthan wurden niedrigere Oxydationswerte erhalten. Während reines Neodymoxyd keinen aktiven Sauerstoff zu binden vermag, geben praseodymreiche Didymoxydgemische beim Glühen Oxydgemische, deren Oxydationswert dem des reinen Praseodymsuperoxyds entspricht. Solche praseodymreichen Oxydgemische besitzen auch eine braune Farbe, wenn sie cerfrei sind. Praseodymarme Gemische sind grau und inaktiv. Entgegen den Anschauungen von Marc kann also aus der Färbung der Didymoxyde nicht auf An- oder Abwesenheit von Cer in denselben geschlossen werden. Da sich Praseodym gegen Chlor und Alkali wie Cer verhält, also als Superoxyd teilweise gefällt wird, so muß das Filtrat praseodymärmer sein, also aus diesem Grunde ein grau gefärbtes Oxydgemisch

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 487—488. — [2]) Daselbst, S. 678. — [3]) Vgl. das vorige Ref. — [4]) Ber. 35, 2622—2626. — [5]) Daselbst, S. 3740—3746.

liefern. Bei der Abtrennung von Cer mit Magnesiumacetat und H_2O_2 wird auch ein fast graues Didymoxyd erhalten. *Wg.*

E. Baur. Notiz über Cerperoxyd[1]. — Der Bildung des Cerperoxyds beim Schütteln von Cerolsgg. in Kaliumcarbonat an der Luft kommt ein besonderes Interesse zu, da das Aktivierungsverhältnis hier 2 : 1 ist, während es gewöhnlich 1 : 1 beträgt. Vf. zeigt, daß beim Peroxydieren von Cerosalz nicht aller Sauerstoff in Form von Peroxyd vorhanden ist, da ein Teil des Cerosalzes als „Acceptor" zu Cerisalz oxydiert wird. Bei Ggw. von arseniger Säure dagegen entspricht die Sauerstoffabsorption einer quantitativen Bildung von Cerperoxyd. Untersuchungen der Wirkung von Cersalzen auf die Rk. zwischen H_2O_2 und Jodkalium ergeben keinen Beweis für eine intermediäre Peroxydbildung. *Wg.*

André Job. Glucose und Ceriumcarbonat. Über einen neuen Mechanismus der Veranlassung eines Oxydationsvorganges[2]. — Die von Baur[3] untersuchte Oxydation von arseniger Säure durch eine alkalische Lsg. von Cerocarbonat bestätigt die Ansicht des Vfs., betreffend die intermediäre Bildung eines Cerperoxyds. Vf. beschreibt den Versuch derart, daß sich die Rolle des Cers leicht an dem eintretenden Farbwechsel konstatieren läßt, da die Cerosalze farblos, die Cerisalze gelb, das Cerperoxyd rot gefärbt ist. Bei dieser Rk. geht das Cerosalz in das indifferente Cerisalz über, wird also verbraucht und kann insofern den Oxydasen nicht an die Seite gestellt werden. Bei der Rk. zwischen Cerosalz und Glucose wird das beim Schütteln mit Luft entstehende Cerperoxyd zu Cerosalz red., verhält sich also einer Oxydase analog. Da sich zeigen läßt, daß auch Cerisalz von Glucose red. wird, so ergibt sich hieraus die merkwürdige Tatsache, daß zwei an sich nicht oxydable Stoffe durch Zusammenbringen beiderseits oxydiert werden und andererseits das an sich inaktive Cerisalz durch Hinzufügen von Glucose aktiviert werden kann. Die Auffindung dieser Rk. bildet eine Bestätigung der von Boy aufgestellten Theorie des Reaktionsmechanismus der Peroxydasen. *Wg.*

Sterba. Studie über Cersilicium[4]. — Bei der Einw. von kristallisiertem Silicium auf Ceroxyd in Moissans elektrischem Ofen mit einem Strom von 600 Amp. und 100 Volt erhielt Vf. ein *Cersilicium* von der Formel $CeSi_2$. Die stahlblauen, sehr spröden, mikroskopischen Kristalle vom spez. Gew. 5,67 enthielten noch Spuren von Fe und 3,5 bis 6,64 Proz. Carborundum. Durch W. werden sie nur langsam, von Wasserstoff nicht, von Fluor in der Kälte, von den übrigen Halogenen erst nach dem Erwärmen angegriffen. Mineralsäuren wirken schon in der Kälte unter H-Entw. darauf ein, organische Säuren nur in der Wärme. Kaustische Alkalien und Ammoniak zeigen in Lsg. keine Einw. Wasserdampf wird erst bei Rotglut zers. Die gefundene Verb. ist verschieden von der von Ulik gelegentlich einer Elektrolyse von Ceriumfluorid und Kaliumfluorid beobachteten Cersiliciumverb. von der Zus. Ce_2Si. *Wg.*

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 30, 253—257. — [2] Compt. rend. 134, 1052—1054. — [3] Vgl. das vorangehende Referat. — [4] Compt. rend. 135, 170—172.

Camille Matignon. Über das Chlorid des Praseodyms [1]). — Vf. hat das zunächst von Scheele analysierte Praseodymchlorid $PrCl_3 + 7H_2O$ einer näheren Untersuchung unterzogen. Der Dampfdruck ist bei Zimmertemperatur nicht unbedeutend, so daß das Salz bei mehrmonatlichem Aufbewahren im Exsiccator 4 Moll. W. verliert. Bei 115° geht neben W. auch HCl fort unter Entstehung von Oxychlorür. Nimmt man die Entwässerung in einem HCl-Strom bei erhöhter Temperatur vor, so erhält man bei 108° ein *Hydrat* von der Formel $PrCl_3 + H_2O$, das beim Erhitzen bis 185° in das *wasserfreie Salz* $PrCl_3$ übergeht. Von $PrCl_3 + 7H_2O$ lösen sich 334,2 Tle. in 100 Tln. W., die Löslichkeit steigt mit wachsender Temperatur und sinkt bei Zusatz von HCl. Die Lösungswärme des Hydrats $PrCl_3 + 7H_2O$ beträgt 5,3 cal. bei 17°, die des Anhydrids 33,9 cal. bei 18°, woraus sich eine Bildungswärme des Hydrats aus W. und Anhydrid von 18,8 cal. (?) ergibt. Das Hydrat ist sehr l. in A., unl. in Ä. und anderen anorganischen und organischen Lösungsmitteln. *Wg.*

Camille Matignon. Berichtigung [2]). — Vf. bemerkt, daß Moissan die Bildung des wasserfreien Chlorids der seltenen Erden bei der Einw. von Chlor auf die entsprechenden Carbide schon beobachtet hat. *Wg.*

Camille Matignon. Saure und basische Sulfate des Neodyms und Praseodyms [3]). — Behandelt man neutrales Neodymsulfat mit kochender Schwefelsäure, so erhält man Neodymbisulfat, $Nd(SO_4H)_3$, seidenglänzende, lange, rosagefärbte, sehr zerfließliche Nadeln, die sich in feuchter Luft in das normale Salz mit 8 Moll. H_2O verwandeln. Die Bildungswärme aus dem gelösten neutralen Salz und gelöster H_2SO_4 beträgt 26,3 cal. Durch Erhitzen des Sulfats auf 1000° erhält man ein basisches Salz, $SO_4(NdO)_2$, rosagefärbt, wasserunl. Das entsprechende *saure Praseodymsalz* erhält man am besten durch Abrauchen von H_2SO_4 vom neutralen Salz bei 210°. Die erhaltenen feinen Nadeln sind dem Neodymsalz isomorph, ihre Bildungswärme beträgt 24,2 cal. Das entsprechende *basische Praseodymsalz* wird dem Neodymsalz analog als amorphes, schwach grün gefärbtes, wasserunlösliches Pulver erhalten. *Wg.*

H. Dufet. Kristallformen vom Neodym-, Praseodym- und Samariumsulfat [4]). — In Übereinstimmung mit den kristallographischen Untersuchungen von Fock findet Vf., daß die von Chanal und Douilhet dargestellten Sulfate von Neodym, Samarium und Praseodym gleich dem Didymsulfat monoklin und isomorph sind, während die spektroskopische Untersuchung ihre völlige Reinheit ergab. Nicht überein stimmen die Ergebnisse mit den Versuchen von Krauss, der über wenig Material verfügte, ferner von Marignac, Bunsen und Rammelsberg, die jedenfalls mit unreinem Material gearbeitet haben. *Wg.*

Robert Marc. Zur Kenntnis des Terbiums [5]). — Vf. studierte an einem Material, bestehend aus Oxyden des Monazits, die sich bei der Darst. von Didym nach der Chromsäuremethode in den letzten Fraktionen angereichert hatten, die Eigenschaften des immer noch nicht mit Sicherheit aufgefundenen Terbiums. Neodym und Samarium wurden mit

---

[1]) Compt. rend. **134**, 427—429. — [2]) Daselbst, S. 1388. — [3]) Daselbst, S. 657—660. — [4]) Bull. soc. franç. Minéral. **24**, 373—403; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 452. — [5]) Ber. **35**, 2382—2390.

Kaliumsulfat entfernt, Erbium durch Fraktionieren mit Ammoniak. Die Eigenschaften, welche von dem Endprod. festgestellt werden konnten, waren folgende. Terbiumoxyd besitzt eine tief ockerbraune Farbe, während ein niedrigeres Oxyd farblos ist. Die bisher für Terbium angesprochenen Erden sind Gemenge von Yttria mit Ytterbium und enthalten nur geringe Mengen Terbiumoxyd, wodurch sie gefärbt erscheinen. Die Hauptbande des Absorptionsspektrums des Terbiums liegt wahrscheinlich bei λ 464 bis 461. Das von Cleve in Erbinerden aufgefundene Thulium mit dem Atomgew. 171 (dem Terbium glaubt Vf. das Atomgew. 157 zusprechen zu müssen) konnte Vf. bei Untersuchung einer großen Reihe Erbiummaterialien nicht auffinden. *Wg.*

L. M. Dennis und Benton Dales. Beitrag zur Chemie der seltenen Erden der Yttriumgruppe [1]). — Nach einer sehr ausführlichen Besprechung des bisher auf dem Gebiete der Chemie der seltenen Erden Geleisteten in historischer Reihenfolge geht der Vf. zur Mitteilung seiner Trennungsversuche der seltenen Erden über, wie sie in dem Mineral Sigylit als Gemisch vorliegen. Bestimmungen des mittleren Atomgewichtes nach der Oxalatmethode von Gibbs und der Sulfatmethode von Krüss ergaben bei der Annahme, daß Oxyde von der allgemeinen Formel R_2O_3 vorlagen, ungefähr 108, woraus sich ergab, daß das Gemenge annähernd 75 Proz. Yttriumoxyd enthalten müßte. Spektroskopische Untersuchung einer 10 cm dicken Schicht der gesättigten Nitratlsg. ergab Absorptionsstreifen für Erbium, Thulium, Holmium, Didymium, Samarium und Dysprosium. Bei Anwendung der von anderen Autoren empfohlenen partiellen Trennungsmethoden hat Vf. folgende Erfahrungen gemacht. Schnell gelangt man zu einem gewissen Ziele mit Kaliumoxalat, Kaliumtrinitrid, partieller Zers. der Nitrate bei Schmelzung mit Alkalinitrat und mit der Elektrolyse der neutralen Lsgg. Unverhältnismäßig schnell gelingt die Ausscheidung des Yttriums aus dem Oxydgemisch durch fraktionierte Fällung mit einer neutralen Lsg. von Kaliumchromat. Gute Erfolge werden auch erzielt mit der abwechselnden Behandlung des Erdengemisches mit Ammoniumcarbonatlsg. und Essigsäure. Nimmt man nämlich eine fraktionierte Lsg. der Hydroxyde der Erden vor und fällt darauf wiederum in Fraktionen mit Essigsäure, so wird Ytterbium bei dieser Behandlung zuletzt gefällt, während Erbium und Terbium sich in der ersten Fraktion ansammeln. *Wg.*

W. J. Hillebrand. Die Zusammensetzung des Yttrialits und eine Kritik der dem Thalénit zugeschriebenen Formel [2]). — C. Benedicks hat dem neuen Yttriumsilikat Thalénit und dem von Hidden und Mac Intosh untersuchten Yttrialit eine dem Rowlandit analoge Formel geben zu müssen geglaubt. Vf. zeigt, daß Benedicks Formel für den Thalénit unsicher ist, da er bei der Wasserbestimmung den Gehalt an CO_2 und Stickstoff und Helium außer acht gelassen hat. Letztere beiden Gase, die zu 1,4 Proz. in dem Mineral vorhanden sind, dürften nach des Vfs. Ansicht nicht unberücksichtigt bleiben bei Aufstellung der Formel. Andererseits bestätigt Vf. die Richtigkeit der von Hidden und Mac Intosh für Yttrialit angegebenen empirischen Formel, während die

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 401—435. — [2]) Sill. Amer. J. [4] 13, 145—152.

Auffassung Benedicks, Yttrialit sei ein basisches Salz, als unrichtig bezeichnet wird. *Wg.*

Siemens und Halske, A.-G. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Elementen der Ytteritgruppe. [D. R.-P. Nr. 135058, Zusatz zum D. R.-P. Nr. 133958] [1]). — Man erhält Verbb. der *Yttererdmetalle* mit den Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems, indem man die Elemente als solche oder in Form eines flüchtigen *Hydrürs* über erhitztes Yttrium leitet, z. B. das *Nitrid* durch Einw. von NH_3, das *Phosphid* durch Einw. von P-Dämpfen auf *Yttrium.* Durch Glühen unter Luftabschluß gibt das Nitrid seinen N wieder ab, so daß das Metall hinterbleibt. *Gthr.*

Camille Matignon. Darstellung des wasserfreien Samarium-, Yttrium- und Ytterbiumchlorids [2]). — Die Herstellung der wasserfreien Chloride der seltenen Erden gelingt nicht, wenn man die Hydrate mit Chlorammonium erhitzt. Vf. hat die wasserfreien Chloride von Samarium, Yttrium und Ytterbium hergestellt, indem er die Hydrate in einem Strom von HCl erhitzte. Die Entwässerung dieser Hydrate verläuft in 2 Phasen, wobei zunächst *Monohydrate* von den Formeln $SmCl_3 + H_2O$, $YCl_3 + H_2O$, $YbCl_3 + H_2O$ entstehen, die bei höherer Temperatur in die entsprechenden *Anhydride* $SmCl_3$, YCl_3 und $YbCl_3$ übergehen. Das bisher noch nicht beschriebene *Ytterbiumchlorid* $YbCl_3 + 6H_2O$ kristallisiert aus seiner wäss. Lsg. in farblosen, durchsichtigen Kristallen, die denen des Yttriums isomorph sind. *Wg.*

Astrid Cleve. Beiträge zur Kenntnis des Ytterbiums [3]). — Nach Gewinnung von reinem Ytterbiumoxyd aus einem mehrere kg betragenden Gemenge von Yttererden, wobei das von Nilson festgestellte Atomgewicht des Ytterbiums zu 173,1 bestätigt wurde, hat Vf. eine große Anzahl Ytterbiumverbb. hergestellt und untersucht. *Ytterbiumchlorid,* $YbCl_3 + 6H_2O$, aus der salzsauren Lsg. des Oxyds durch Sättigen mit HCl in wasserhellen, zerfließlichen, ll. Prismen erhältlich. *Ytterbiumoxychlorid*, YbOCl, weiße, hygroskopische Masse. *Ytterbiumbromid,* $YbBr_3 + 8H_2O$. Herstellung wie das Chlorid. Sehr zerfließliche Kristalle. *Ytterbiumjodat*, $Yb3JO_3 + 6H_2O$, entsteht beim Mischen von Jodsäure- mit Ytterbiumacetatlsg. als amorpher, weißer Niederschlag. *Ytterbiumperjodat*, $YbJO_5 + 2H_2O$, auf analoge Weise als hygroskopisches Pulver erhältlich. *Ytterbiumplatinchloride,* $2YbCl_3, PtCl_4 + 22H_2O$ oder $2YbCl_3, PtCl_4 + 35H_2O$, große, durchsichtige, rotbraune, rhombische, an feuchter Luft zerfließende, im Exsiccator verwitternde Tafeln. *Saures Ytterbiumplatinbromid*, $YbBr_3$, $3H_2Br_6Pt + 30H_2O$, *Ytterbiumgoldchlorid,* $YbCl_3, AuCl_3 + 9H_2O$, hellgelbe, sechsseitige, zerfließliche Tafeln. *Ytterbiumplatocyanür,* $2Yb(CN)_3$, $3Pt(CN)_2 + 18H_2O$, im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden grüne bzw. blauviolette Prismen, bei Wasserverlust ziegelgelb bis weißlich, ll. und luftbeständig. *Kaliumytterbiumferrocyanid,* $KYb(CN)_6Fe + 3H_2O$, aus Ferrocyankalium und Ytterbiumchlorid. *Ytterbiumnitrate*, $Yb3NO_3 + 3H_2O$, zerfließliche Tafeln, und $Yb(NO_3)_3 + 4H_2O$, zerfließliche Prismen. *Ytterbiumsulfat,* $Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. 100 Tle. W. lösen bei 0° 44,2 Tle., bei 100° 4,67 Tle.

[1]) Patentbl. 23, 1619. — [2]) Compt. rend. 134, 1308—1310. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 129—163.

Ytterbiumsulfit, $Yb_2(SO_3)_3 + 9\,H_2O$, aus dem Carbonat durch Einleiten von SO_2. *Ytterbiumäthylsulfat*, $Yb.3\,C_2H_5SO_4 + 9\,H_2O$, große, wasserhelle, luftbeständige, ll. Kristalle. *Ytterbiumselenate*: 1. $Yb_2.3\,SeO_4 + 15\,H_2O$, 2. $Yb_2.3\,SeO_4 + 8\,H_2O$, 3. $Yb_2.3\,SeO_4$. *Ytterbiumcarbonate*: 1. $Yb_2.3\,CO_3 + 4\,H_2O$, 2. $YbOHCO_3 + H_2O$, *Ytterbiumborat*, $YbBO_3$, durch Zusammenschmelzen von B_2O_3 mit Yb_2O_3. *Ytterbiumphosphate*: 1. $YbPO_4 + 4^1/_2\,H_2O$, 2. $Yb.3\,PO_3$, 3. $Yb_2O_3.2\,P_2O_5 + 5\,H_2O$. *Ytterbiumvanadat*: $3\,Yb_2O_3.5\,V_2O_5 + 3\,H_2O$, als gelber Niederschlag, und $Yb_2O_3.15\,V_2O_5$, braune Krusten. *Basisches Kaliumytterbiumchromat*, $2\,KYb.2\,CrO_4 + Yb(OH)_3 + 13^1/_2\,H_2O$, gelber, amorpher Niederschlag. *Ytterbiummolybdate*: 1. $Yb_2O_3.7\,MoO_3 + 6\,H_2O$, farblose Krusten, 2. $2\,Yb_2O_3.MoO_3$, schweres, dunkelgrünes Kristallpulver. *Ytterbiummetawolframat*, $Yb_2O_3.12\,WO_3 + 35\,H_2O$, wasserfreie, ll., zerfließliche Prismen. *Ytterbiumoxywolframat*, $Yb_2O_3.WO_3$. *Natriumytterbiumwolframate*: $2\,Yb_2O_3, 4\,Na_2O.7\,WO_3$ und $Yb_2O_3, 9\,Na_2O.12\,WO_3$. *Ytterbiumformiat*, $Yb.3\,CHO_2 + 2\,H_2O$, fast nicht l. Nädelchen. *Ytterbiumacetat*, $Yb.3\,C_2H_3O_2 + 4\,H_2O$, sechseckige, ll., luftbeständige Tafeln. *Ytterbiumpropionate*: 1. $Yb.3\,C_3H_5O_2 + 3\,H_2O$, 2. $Yb.3\,C_3H_5O_2 + H_2O$. *Saures Ytterbiummalonat*, $YbH.2\,C_3H_2O_4$, schwer l., feine Nädelchen. *Ytterbiumlactat*, $Yb.3\,C_3H_5O_3 + 2\,H_2O$. *Saures Tartrat*: 1. $YbH.2\,C_4H_4O_6 + 12\,H_2O$ und 2. $YbH.2\,C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$. *Ytterbiumcitrate*: 1. $2\,YbC_6H_5O_7 + H_3C_6H_5O_7 + 12\,H_2O$, 2. $2\,YbC_6H_5O_7 + H_3C_6H_5O_7 + 15\,H_2O$. *Ytterbiumbenzoat*, $Yb.3\,C_7H_5O_2$. *Ytterbiumpikrat*, $Yb.3\,C_6H_2(NO_2)_3.O + 8\,H_2O$, lange, schön ausgebildete Säulen. *Wg.*

Johannes Schilling. Das Vorkommen der Thorerde im Mineralreiche [1]). — Die Abhandlung enthält neben einem kurzen Abriß der Geschichte der Th-haltigen Mineralien eine vorzüglich zusammengestellte tabellarische Übersicht über die etwa 50 bekannten Th-Mineralien unter Berücksichtigung ihrer chemischen Zus., des Vorkommens, der Forscher, die Th darin nachgewiesen haben, sowie die Literatur u. a. Ferner ist eine Tabelle über die Untersuchungen des Minerals Monazit, sowie des Monazitsandes unter Angabe auch des Prozentgehaltes der übrigen seltenen Erden gegeben. *Lg.*

Johannes Schilling. Die eigentlichen Thoritmineralien (Thorit und Orangit [2]). — Vf. behandelt ausführlich die Geschichte der beiden Mineralien, soweit sie deren Entdeckung, Vorkommen, sowie mineralogische und chemische Untersuchung betrifft. Eine tabellarische Zusammenstellung der bis jetzt veröffentlichten Analysen nebst Angabe der Analytiker, der Jahreszahlen der Analyse, des Vorkommens, Aussehens der Mineralien und anderem ist der Abhandlung beigegeben. Da sich aus dieser Zusammenstellung ergibt, daß die Zus. der beiden Mineralien außerordentlich verschieden angegeben ist und die meisten Analysen vor bereits geraumer Zeit ausgeführt worden sind, hat sie Vf. einer erneuten chemischen Untersuchung unterzogen, deren Ergebnis er mitteilt. Ferner berichtet er über den Befund der von Rosenbusch ausgeführten optischen Untersuchung von Dünnschliffen derselben Mineralien. *Lg.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 869—882. — [2]) Daselbst, S. 921—929.

Orville A. Derby. Vorkommen von Monazit in Eisenerz und in Graphit [1]). — Vf. fand in einem aus Titaneisen (Ilmenit) und Magneteisen bestehenden Eisenerze zahlreiche Körner von Korund, Monazit und Zirkon. In zwei Graphitsorten brasilianischer Herkunft fanden sich ebenfalls in reichlicher Menge Körner von Monazit und Zirkon. *Lg.*

Siemens und Halske, A.-G. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. [D. R.-P. Nr. 133958] [2]). — Man stellt Verbb. des *Thoriums* mit den Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems dar, z. B. *Thoriumnitrid* durch Einw. von NH_3 auf Thorium bei Rotglut, das *Thoriumphosphid* durch Einw. von P-Dampf auf rotglühendes Thorium usw. Aus diesen, zu Stäbchen geformten und unter Luftabschluß, beim Nitrid auf 1800 bis 2000° erhitzten Verbb. scheidet sich bei dieser Temperatur z. B. der N vollständig ab, so daß *Thoriumstäbchen* hinterbleiben. *Gthr.*

Siemens und Halske, A.-G. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. [D. R.-P. Nr. 133959] [3]). — Man läßt Natrium- oder andere Metalldämpfe in einer indifferenten oder red. atm. bei geeigneter Temperatur mit den Dämpfen flüchtiger, organischer *Thoriumverbb.*, z. B. Natriumdämpfe mit *Thoriumacetylacetonat*, zusammentreten, wobei Thoriummetall und in dem besonderen Fall *Natriumacetylacetonat* entstehen. *Gthr.*

A. Kolb. Eine neue Fällungsmethode für Thorerde [4]). — Anilin übertrifft in seinem basischen Charakter den des Thoroxyds, erreicht aber nicht den der anderen Ceriterden. Infolgedessen scheidet Anilin Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium aus ihren Chloriden und Nitraten nicht ab, während Thor vollständig gefällt wird. Da Zirkonoxyd dem Thoroxyd sehr nahe steht in bezug auf basische Eigenschaften, so fällt es gleichzeitig mit aus; es kann aber leicht von ersterem mit Hilfe von Dimethylanilin getrennt werden. Die nach der Anilinmethode erhaltenen analytischen Zahlen stimmen mit denen nach der Oxalat- und Ammoniakmethode erhaltenen gut überein. Bei der Abscheidung der Thorerde aus technischem Thorsulfat, das zunächst in das Chlorid übergeführt werden muß, ist zu berücksichtigen, daß Eisenoxydsalz durch Anilin ebenfalls gefällt wird, daß ferner Cerisalz oxydierend auf Anilin wirkt. Diese Nebenrkk. lassen sich dadurch beseitigen, daß man vor der Fällung etwa vorhandenes Ferri- oder Cerisalz mit SO_2 oder H_2S red. Sind von diesen jedoch, sowie von Yttererden, größere Mengen vorhanden, so ist es empfehlenswert, die Fällung zu wiederholen, um reine Thorerde zu erhalten. *Lg.*

F. J. Metzger. Vorläufige Notiz über eine neue Trennung des Thoriums [5]). — In einer mit 40 Proz. Alkohol versetzten Lsg. von Th, Ce, La und Di wird durch Fumarsäure nur Th gefällt. Diese Eigenschaft kann zur quantitativen Trennung des Th von den übrigen genannten Elementen benutzt werden (vgl. das folgende Referat). *Lg.*

F. J. Metzger. Eine neue Trennung des Thoriums von Cerium, Lanthan und Didym und ihre Anwendung bei der Analyse des Mon-

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 13, 211—212. — [2]) Patentbl. 23, 1467. — [3]) Daselbst, S. 1562. — [4]) J. pr. Chem. [2] 66, 59—64. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 275—276.

azits [1]). — Versetzt man eine neutrale, 40 Proz. A. enthaltende Lsg. von Th mit einer gesättigten Lsg. von Fumarsäure in 40 %igen A., so fällt Th quantitativ aus, während von anderen Elementen unter den gleichen Bedingungen nur Zirkonium, Erbium, Silber und Quecksilber ausfallen. Das Verfahren eignet sich daher besonders für die Bestimmung des Th im Monazit. Es wird zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt: Der nach dem Lösen von 1 g Mineral auf die übliche Weise erhaltene Oxalatniederschlag wird nach dem Auswaschen mit 20 bis 25 ccm starker Kalilauge erhitzt, mit W. versetzt, filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand wird auf dem Filter mit warmer, verd. HNO_3 (1 : 1) gelöst, die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, mit 50 ccm W. aufgenommen und mit soviel W. und A. verd., daß die Gesamtmenge von etwa 200 ccm 40 Proz. A. enthält. Sodann werden 20 bis 25 ccm einer 1 %igen Fumarsäurelsg. hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird sogleich abfiltriert, mit 40 %igem A. gewaschen und samt dem Filter mit 25 bis 30 ccm verd. HCl erhitzt, worauf mit wenig W. verd., abfiltriert und das Filterpapier einige Male mit W. gewaschen wird. Das Filtrat wird nochmals zur Trockne verdampft, der Rückstand wie vorher mit W. und A. gelöst und die Fällung mit Fumarsäure wiederholt. Der so erhaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit 40 %igem A. durch Glühen im Platintiegel in ThO_2 übergeführt. Das Verhältnis Th : C im Thoriumfumarat beträgt 1 : 4: es reagieren somit Th und Fumarsäure in äquimolekularen Mengen miteinander. Erhitzt man Thoriumfumarat im O-Strome und dann über der Gebläselampe, so entweichen weiße Dämpfe, deren Natur noch nicht aufgeklärt worden ist. Die Oxalate der seltenen Erden und das Thoriumthiosulfat gehen durch Kochen mit starker KOH vollständig in die Hydroxyde über, ein Verfahren, das sich zur Überführung dieser Salze in die Nitrate verwenden läßt. *Lg.*

E. Benz. Über die Thoriumbestimmung im Monazitsande [2]). — Die Verfahren der quantitativen Bestimmung der Thorerde im Monazitsande sind in vielen Einzelheiten noch verbesserungsfähig. In der Arbeit, die folgende Abschnitte enthält: 1. die Trennung des Th vom Ce mit Ammoniumoxalat, kolorimetrische Bestimmung von Ce neben Th, 2. die Trennung mit $Na_2S_2O_3$, 3. die Abscheidung des Th mit H_2O_2, 4. die Th-Bestimmung im Monazitsande, sind die neueren Methoden an der Hand von Lsgg., die aus reinen Erden hergestellt waren, nachgeprüft und die hierbei gemachten Erfahrungen ausführlich mitgeteilt. *Lg.*

L. Pissarjewsky. Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhypochlorit auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium [3]). — Während man auf Grund der älteren Arbeiten dem Superoxyd des Th allgemein die Formel Th_2O_7 zuschreibt, fand Vf., daß es noch ein beständigeres Superoxyd, das ThO_3, gibt. Aus einer konz. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ fällt 30 %iges H_2O_2 einen weißen, gelatinösen Niederschlag von Thoriumsuperoxyd. Bei Zimmertemperatur verläuft die Rk. unter Entw. von O, bei 0° findet eine solche nicht statt. Mit verd. H_2SO_4

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 901—917. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 297—309. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 359—367; J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 483—494.

setzt sich der Körper unter Bildung von H_2O_2 um, eine Rk., die zur Bestimmung des Verhältnisses $ThO_2 : O$ diente. Dieses stellt sich auf 1 : 1,65 und 1 : 1,5. Da sich, wie auch die Versuche des Vfs. zeigten, H_2O_2 wie eine einbasische Säure verhält, so ist anzunehmen, daß es bei der Einw. auf $Th(NO_3)_4$ die HNO_3 verdrängt gemäß der Gleichung $Th(NO_3)_4 + 4 H_2O_2 = Th(O_2H)_4 + 4 HNO_3$. Beim Waschen des so entstandenen Salzes tritt Hydrolyse unter Abspaltung von H_2O_2 ein, wobei als Zwischenprodd. $Th(O_2H)_3OH$ oder $Th(O_2H)_2(OH)_2$ anscheinend auftreten; wäscht man so lange, bis im Filtrat H_2O_2 nicht mehr nachweisbar ist und läßt dann noch den Körper eine Stunde mit W. stehen, so erhält man ein Superoxyd, bei dem das Verhältnis ThO_2 zum aktiven O 1 : 1,35 oder 1 : 1,4 statt 1 : 1,5 ist. Wahrscheinlich läßt sich die Hydrolyse noch weiterführen, bis man ein Superoxyd $Th(O_2H)(OH)_3$ erhält, das bei der Zers. von Th_2O_7 in einer CO_2-freien Atmosphäre erhalten wurde. Th_2O_7 stellt wahrscheinlich ein Gemisch von $Th(O_2H)_2(OH)_2$ und $Th(O_2H)(OH)_3$ dar. Die Einw. von H_2O_2 auf $Zr(NO_3)_4$ verläuft analog der Rk. zwischen H_2O_2 und $Th(NO_3)_4$. Aus den Hydraten der Oxyde von Th, Zr und Ce lassen sich ebenfalls leicht die Superoxyde darstellen; die Rk. verläuft nach der Gleichung $M(OH)_4 + H(O_2H) = M(O_2H)(OH)_3 + H_2O$. Wie Messungen ergaben, verläuft die Rk. unter Wärmeabsorption. Natriumhypochlorit wirkt auf $Th(OH)_4$ und $Zr(OH)_4$ — wahrscheinlich auch auf $Ce(OH)_4$ — unter Bildung von Superoxyden ein nach der Gleichung $M(OH)_4 + NaOCl = M(O_2H)(OH)_3 + NaCl$. Am besten verläuft die Rk., wenn eine alkalische Lsg. von NaCl, in der $Th(OH)_4$ oder $Zr(OH)_4$ sich befinden, elektrolysiert wird. Die Versuche lehrten die Existenz von ZrO_3 kennen und bestätigen die des ThO_3; eine entsprechende Ce-Verb. konnte nicht erhalten werden. *Lg.*

Auer von Welsbach. Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes [1]). — Die Abhandlung enthält eine Übersicht über die wichtigeren Abschnitte in der Erfindung des Gasglühlichtes. Vf. nimmt an, daß für das lebhafte Glühen zwei unschmelzbare Oxyde in „molekularer Mischung" zugegen sein müßten, von denen das eine durch die Flammengase abwechselnd — mehrere millionenmal in der Sekunde — oxydiert und red. wird; hiermit wäre ein rascher Wechsel von Trennung und Vereinigung beider Bestandteile verbunden und die Bedingungen für regelmäßige Ätherschwingungen gegeben. Als Körperpaare, die ein Leuchtgemisch geben können, kommen nur solche in Betracht, zwischen denen gewisse Verwandtschaftsbeziehungen bestehen und von denen der eine Körper in mehreren Oxydationsstufen vorkommt, z. B. Th-Ce, Al-Cr, Ca und Sr-Ur. *Lg.*

Ludwig Weiss in München. Verfahren zur Aufschließung zur Glühstrumpffabrikation dienender Rohmaterialien. [D. R.-P. Nr. 129416] [2]). — *Monazitsand* und *Glühstrumpfreste* werden durch elektrische Schmelzung mit C-haltigem Material, wie Steinkohle u. dgl., in *Carbide* übergeführt, die man in Säuren löst. *Gthr.*

Hans Helmecke in Hamburg. Verfahren zur Herstellung haltbarer und leuchtkräftiger Glühkörper. [D. R.-P. Nr. 127263] [3]). — Der

[1]) Chem. News 85, 254—256. — [2]) Patentbl. 23, 685. — [3]) Daselbst, S. 356.

Imprägnierungsflüssigkeit wird ein *Mg-Salz*, zweckmäßig $MgSO_4$, oder dessen Komponenten zugesetzt. *Gthr.*

Dr. Alexander Just und Robert Falk in Wien. Glühkörper für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 128925][1]. — Der Glühkörper besteht aus einer Mischung von *Zirkonium* als Leiter erster Klasse, mit *Zirkoniumoxyd* als Leiter zweiter Klasse ohne Zusatz anderer Metalle oder Oxyde. *Gthr.*

André Blondel in Paris. Glühkörper mit einem Mantel aus seltenen Erden für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 129488][2]. — Der leitende Kern des *Glühkörpers* besteht aus reinem *B* oder *Si* oder deren Carbiden mit Kohle. Für die Anbringung des Mantels aus seltenen Erden kann man dem Kern zufolge eines hohen spez. Widerstandes geeignete Abmessungen geben. *Gthr.*

Eberhard Sander in Berlin. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. [D. R.-P. Nr. 133701][3]. — Die *Leuchtkörper* werden aus H-Verbb. der Metalle der seltenen Erden bzw. der Erdalkalimetalle mit oder ohne Zusatz von Metallen oder Metallcarbiden hergestellt. Das Verfahren wird im einzelnen erläutert. *Gthr.*

Achille M. Plaissetti in Paris. Verfahren zur Herstellung von Fäden für Glühkörper. [D. R.-P. Nr. 135534][4]. — Verbb. der *Leuchterden* werden zu Lsgg. von *Cellulose* in *Kupferoxydammoniak* zugesetzt; die Masse wird zu Fäden versponnen, die in CNK-Lsgg. koaguliert und getrocknet werden. *Gthr.*

Siemens und Halske, A.-G., in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vakuumlampen. [D. R.-P. Nr. 135759][5]. — Im Lichtbogen beständige N-Verbb., wie *Bor-* oder *Siliciumstickstoff* werden bei hoher Temperatur mit überschüssigem C zusammengeschmolzen und hierdurch in eine feste Lsg. übergeführt. Die hieraus hergestellten Glühfäden bestehen aus einer im ganzen Querschnitt gleichartigen Masse. *Gthr.*

A. H. White und A. J. Traver. Theorie des Glühstrumpfes[6]. — Eine Untersuchung über die Beziehung zwischen Temperatur und Leuchteffekt des Glühstrumpfes lieferte folgende Resultate: Die Temperatur des leuchtenden Glühstrumpfes beträgt 1500 bis 1600°. Der Leuchteffekt schwankt zwar mit der Temperatur, doch wird derselbe bei vielen Strümpfen noch mehr durch Zusätze verändert, und es gibt nicht unbedingt der Strumpf mit der höchsten Temperatur das meiste Licht ab. Wird ein mechanisches Gemisch von Thor- und Ceroxyd in der Flamme erhitzt, so nimmt es allmählich die Leuchtkraft des aus Nitraten hergestellten Gemisches an, die Temperatur bleibt dabei unter der, welche reines Thoroxyd annimmt. Vff. nehmen daher an, daß eine sich bildende Lsg. von Ceroxyd in Thoroxyd Wärme in Licht in ökonomischerer Weise umwandelt als ein anderer bisher bekannter Körper. *Wg.*

C. Killing. Mikroskopische Glühkörperuntersuchungen[7]. — Für die Herstellung der Gasglühlichtleuchtkörper kommt nur Baumwolle und

---

[1]) Patentbl. 23, 522. — [2]) Daselbst, S. 560. — [3]) Daselbst, S. 1362. — [4]) Daselbst, S. 1710. — [5]) Daselbst, S. 1794. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 1012—1017; Ref. Chem. Centr. 73, II, 972. — [7]) J. f. Gasbel. 44, 461—467; Ref. Chem. Centr. 73, II, 672.

Ramie, auch Chinagras genannt, in Betracht. Die einzelne *Baumwollrohfaser* hat im Durchschnitt eine Dicke von 16 μ, die durch Imprägnieren und Trocknen nicht geändert wird. Nach dem Abbrennen ist die Einzelfaser 10 μ, gehärtet nach 1 Brennstunde 8, nach 300 Brennstunden 5 μ dick. Der gesamte Aschenfaden war nach dem Abbrennen 272, gehärtet 213, nach 300 Brennstunden 146 μ dick. Nach dieser Zeit war die Lichtstärke von 92 auf 66 HK zurückgegangen, die faserige Struktur war geschwunden und Körnung infolge von Sinterung eingetreten. Die einzelne *Ramie*rohfaser hat eine durchschnittliche Dicke von 32 μ, abgebrannt 18, gehärtet 13, nach 300 Brennstunden 8 μ. Der gesamte Aschenfaden zeigt die entsprechenden Dicken 345, 278, 186 μ. Bei 300 stündiger Brenndauer geht die Lichtstärke von 87 auf 75 HK zurück. Die Ramiefaserbündel des Glühfadens sind nach 300 Brennstunden im Gegensatz zur Baumwollfaser aufgelöst und die Einzelfasern noch gut erkennbar. Baumwollrohnetze enthalten 0,047 Proz. Asche, die aus 19,8 Proz. SiO_2, 19,1 Proz. Al_2O_3 (etwas PO_4- und Fe-haltig), 30,0 Proz. CaO, 11,2 Proz. MgO, 19,9 Proz. Alkalien besteht und Spuren von SO_4 enthält. Ramierohnetze enthalten 0,049 Proz. Asche, die folgende prozentuale Zus. hat: 16,3 SiO_2, 11,8 Al_2O_3 usw., 39,2 CaO, 10,1 MgO, 22,6 Alkalien, ferner Spuren von SO_4. Da die Faserformen der echten Glühkörperasche schwer nachzuahmen sind, so läßt sich eine Verfälschung leicht durch mikroskopische Untersuchung feststellen. *Lg.*

Henry P. Stevens. Über Metathoriumoxychlorid [1]). — In der Abhandlung wird auf die Bemerkungen Wyrouboffs [2]) zu der Arbeit des Vfs. [3]) erwidert und die Formel des Metathoriumoxychlorids, seine Darstellungsweise, sowie das Verhalten in wäss. Lsg. interpretiert. *Lg.*

G. Wyrouboff. Ein letztes Wort über das Thoriummethoxyd [4]). — Bemerkungen zu der Abhandlung von H. P. Stevens [5]). *Lg.*

C. Manuelli und B. Gasparinetti. Über ein saures Thoriumsulfat und die Doppelsulfate des Thoriums mit Rubidium und Cäsium [6]). — Vff. haben den in der Literatur verschieden hoch angegebenen Kristallwassergehalt des Thoriumsulfats erneut bestimmt und gefunden, daß $Th(SO_4)_2$ mit 9 Mol. H_2O kristallisiert. Die kristallographischen Konstanten dieses Salzes sind die folgenden: $a:b:c = 0{,}599278:1:0{,}658937$; $\beta = 81^\circ 54' 27''$. Es wurden dargestellt ein *saures Thoriumsulfat*, $2\,Th(SO_4)_2 . H_2SO_4 . 2\,H_2O$, *Thoriumrubidiumsulfat*, $Th(SO_4)_2 . RbSO_4 . 2\,H_2O$ und *Thoriumcäsiumsulfat*, $Th(SO_4)_2 . Cs_2SO_4 . 2\,H_2O$. *Lg.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 368—372. — [2]) Daselbst 28, 90—91; JB. f. 1901, S. 361. — [3]) JB. f. 1901, S. 360. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 376—377. — [5]) Vgl. vorsteh. Referat. — [6]) Gazz. chim. ital. 32, II, 523—531.

Metalle.

Allgemeines.

A. Froment. Ein neues Verfahren der Aufbereitung von Sulphureterzen [1]). — Durch das Verfahren soll die fast vollständige Abscheidung der Sulfide des Cu, Pb und Zn bewirkt werden in der Weise, daß aus dem in einer bestimmten Fl. suspendierten Erzpulver bei Entbindung eines Gases in der Fl. die Gasblasen die *Sulfide* mit an die Oberfläche reißen. *Dz.*

Thofehrn und St. Seine. Metallurgisches Reinigungsverfahren [2]). — Das Verfahren bewirkt eine sehr rasche Oxydation und gleichzeitige Verschlackung der zu beseitigenden *Metalle* in der Wirkungszone der Formen, ohne daß sich die Oxydations- und Verschlackungsprodd. mit der Badmasse vereinigen. Gleichzeitig und auf dieselbe Stelle einer metallischen Badfläche eines Flammofens läßt man ein oxydierendes und schlackenbildendes Gemenge von Luft, überhitztem Dampf und Kieselsäure einwirken. *Dz.*

Dr. A. Hof und Friedrich Lohmann in Witten a. Ruhr. Verfahren zum Brikettieren von Erz-, Mineral-, Gesteins-, Metallklein, Hochofenstaub, Schlackensand und dergleichen. [D. R.-P. Nr. 131641] [3]). — Mischt man die zu brikettierende Masse mit Lsgg. von $MgSO_4$ und Na_2CO_3 in W., so entsteht durch Einw. der beiden Lsgg. unl. basisches Magnesiumcarbonat. Das entstehende Carbonat ist in der Masse fein verteilt und verkittet die kleinsten Teile innig miteinander. Das Gemenge wird brikettiert. *Gthr.*

Thomas Alva Edison in Llewellyn Park, V. St. A. Verfahren zum Brikettieren von pulverförmigen Stoffen, insbesondere von Erzen. [D. R.-P. Nr. 132097] [4]). — Das *Erzpulver* wird mit einer Emulsion von Petroleum oder Petroleumrückständen und einer wäss. Harzseifenlsg. vermischt, gepreßt und gebrannt. *Gthr.*

Hermann Pape und Wilhelm Witter in Hamburg. Verfahren zur Abröstung von fein zerkleinertem Sulfiderz. [D. R.-P. Nr. 131886] [5]). — Die *Erze* werden in einen Raum eingeführt, dessen Verbrennungsluft derart vorgewärmt ist, daß in der Verbrennungszone eine Temperatur herrscht, bei welcher die flüchtigen Erzbestandteile, wie *Zn*, sich nicht mitoxydieren können. Das Zn wird dann in Metalldampfform aus der Oxydationszone durch die Luft weggeführt. Bei der Abkühlung der Dämpfe verbindet sich das Zn mit dem O der Röstgase zu *ZnO* und es entsteht in einiger Entfernung von der Oxydationszone des S eine sekundäre Oxydation. Da somit die nicht flüchtigen Metalle mit dem S sich an einer Stelle oxydieren, die von der Stelle getrennt ist, wo die

---

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 50, 441; Ref. Chem. Centr. 73, II, 830. — [2]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 50, 584; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1481. — [3]) Patentbl. 23, 1025. — [4]) Daselbst, S. 1096. — [5]) Daselbst, S. 1026.

flüchtigen Metalle sich oxydieren, kann man diese Oxyde gesondert voneinander erhalten. *Gthr.*

John Collins Clancy und Luke Wagstaff Marsland in Sydney. Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für zinkhaltige sulfidische Mischerze. [D. R.-P. Nr. 133805][1]). — Das *Erzpulver* wird nach Zusatz von $PbSO_4$ (15 bis 30 Tle. auf 15 bis 30 Tle. metallisches Zn) bei 500 bis 800° geröstet, so daß kein Pb sich verflüchtigt. Soll das *Zn* mit einem Teil des Pb verflüchtigt werden, so wird dem Erz-$PbSO_4$-Gemisch Kalk zugesetzt und auf 950 bis 1500° erhitzt. *Gthr.*

J. C. Clancy und L. W. Marsland in Sydney, Australien. Verfahren zur Abkürzung der Röstzeit für sulfidische Mischerze durch Zusatz von Bleisulfat. [D. R.-P. Nr. 135181][2]). — Die mit *$PbSO_4$* gemischten *sulfidischen Erze* werden so hoch erhitzt, daß fast alles *Pb* und alles *Zn* verdampft. Die flüchtigen Metalloxyde werden mit der SO_2 in eine Bleikammer geleitet, wo SO_2 in Schwefelsäure übergeht, die das Destillat in Sulfate umwandelt. Die $ZnSO_4$-Lsg. wird abgelassen, $PbSO_4$ hinterbleibt. *Gthr.*

Hugh Fitzalis Kirkpatrick-Picard in London. Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere bleireichen Zinkerzen. [D. R.-P. Nr. 133688][3]). — Die Schwefelerze werden mit einem S abspaltenden und bindenden Stoff, z. B. Eisenoxyd, vermischt, mit einem beim Erhitzen kokenden C-haltigen Material brikettiert und destilliert. *Zn* wird kondensiert, und aus dem Rückstande werden Pb, Cu, Au, Ag usw. durch geeignete Mittel gewonnen. *Gthr.*

Friedrich Darmstädter in Darmstadt. Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten. [D. R.-P. Nr. 132205][4]). — Bei der direkten Verarbeitung von *Blende* auf *Zink* durch Erhitzen mit Eisenoxyd und Kohle entstehen als Endprodd. Zn und FeS. Die Erhitzung wird im elektrischen Ofen vorgenommen. Statt Eisenoxyd kann man auch andere oxydische Zuschläge mit gleichem Erfolg verwenden. Wie Zinkblende können z. B. auch die S-haltigen Verbb. des Pb, Cu, Ni, Co, Sb usw. verarbeitet werden. Erhitzt man die Blende ohne Kohlenzusatz nur mit Zuschlägen der genannten Art bzw. beim Vorhandensein der geeigneten Gangart im elektrischen Ofen, so findet durch Einw. der oxydischen Substanzen eine Umwandlung in *ZnO* statt, das man zu Zn oder zu Zn-Verbb. verarbeiten kann. *Gthr.*

James Swinburne in London. Verfahren zum Behandeln von Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 126832][5]). — Nach dem Hauptpatent Nr. 116863[6]) werden die *Erze* unter Durchleiten von Cl in S und *Metallchloride* zerlegt. Dieselbe Zerlegung erfolgt durch Verwendung von *Chlorschwefelverbb.* an Stelle des Cl. *Gthr.*

Guido de Bechi in London. Verfahren zur Entzinkung und weiteren Verarbeitung sulfidischer Mischerze in einem ununterbrochenen Arbeitsgange. [D. R.-P. Nr. 133321][7]). — Das mit NaCl oder anderen Alkali- oder Erdalkalichloriden gemischte Erzpulver wird zu Steinen

[1]) Patentbl. **23**, 1561. — [2]) Daselbst, S. 1588. — [3]) Daselbst, S. 1466. — [4]) Daselbst, S. 1145. — [5]) Daselbst, S. 145. — [6]) Daselbst **22**, 96. — [7]) Daselbst **23**, 1466.

gepreßt und in einen Schachtofen eingeführt. Die Luftzufuhr zu dem Ofen, der mit Brennstoff beschickt ist, wird so geregelt, daß im unteren Teile des Ofens eine red., im oberen eine oxydierende Verbrennung stattfindet. Es findet oben eine chlorierende Röstung der Erzbeschickung statt, das $ZnCl_2$ verdampft und wird durch Waschen mit W. aus den Gasen gewonnen. Das mitgerissene *Pb* scheidet sich als Chlorid oder Sulfat im Waschwasser aus. Das bis zur Mitte des Ofens niedergesunkene, von Zn befreite Röstgut wird im unteren Teil des Ofens red. *Gthr.*

Edwin Clayton Pohlé und Stuart Croasdale in Denver, V. St. A. Röstverfahren zur Abscheidung von Metallen aus Erzen in Form flüchtiger Haloide oder Oxyhaloide. [D. R.-P. Nr. 135057][1]). — Die *Erze* werden mit einem *Alkalimetall-* oder *Erdalkalimetallhaloid* und S bei 900 bis 1200° geröstet, wobei mindestens 90 Proz. des Au, Ag, Pb, Cu, Sb, Bi in Form der Haloide oder Oxyhaloide durch Verdampfung abgeschieden und in Niederschlagskammern verdichtet werden. *Gthr.*

Anna Hoepfner in Berlin. Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelerzen. [D. R.-P. Nr. 126396][2]). — Das *Erzpulver* wird mit heißer $CuCl_2$-Lsg., die 2,5 bis 3 Proz. Cu als $CuCl_2$ und 25 Proz. NaCl enthält, bei 100° behandelt. Hierbei gehen auf je 100 ccm Fl. 5 g *Pb* als $PbCl_2$ in Lsg. Beim Abkühlen auf 15° fallen 80 Proz. des gelösten $PbCl_2$ aus. Die nunmehr CuCl enthaltende Lsg. wird vom $PbCl_2$ entfernt und zu $CuCl_2$ regeneriert. Diese Lsg. dient zur Behandlung weiterer Mengen Erz. *Gthr.*

Henri Albert Cohn in Paris und Edmond Geisenberger in Chêne-Bourg, Schweiz. Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Salzsäure erhaltenen Chloride durch Abkühlung. [D. R.-P. Nr. 128918][3]). — Man läßt die Lauge bei zunehmender Abkühlung mehrere Male hintereinander ausfrieren und bewirkt dadurch eine fraktionierte Abscheidung der verschiedenen Stoffe. Hierbei kann *Cu* mit dem bei der Bildung der Chloride sich entwickelnden H_2S gefällt werden. *Gthr.*

Henri Albert Cohn in Paris und Edmond Geisenberger in Chêne-Bourg, Schweiz. Verfahren zum Trennen der bei dem Auslaugen von Erzen mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfate durch Abkühlen. [D. R.-P. Nr. 129900[4]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 128918][5]). — Man läßt die Lauge bei zunehmender Abkühlung mehrere Male hintereinander ausfrieren und bewirkt so eine fraktionierte Abscheidung der verschiedenen Salze. *Gthr.*

Heinrich Brandhorst in Rybnickerhammer bei Rybnick. Verfahren zur Anreicherung von Schwefelmetallen, die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsen oder vermengt sind. [D. R.-P. Nr. 128487][6]). — Man behandelt die *Erze* mit einer wäss. Lsg. von SO_2. Die Trennung der in *schwefligsaure Salze* umgewandelten Erdalkalien von den Schwermetallen geschieht durch Lsg. mittels überschüssiger SO_2 oder durch mechanische Aufbereitung. Ersteres Verfahren verdient den Vorzug. *Gthr.*

---

[1]) Patentbl. 23, 1588. — [2]) Daselbst, S. 49. — [3]) Daselbst, S. 529. — [4]) Daselbst, S. 736. — [5]) Vgl. das vorangehende Ref. — [6]) Patentbl. 23, 529.

Siemens und Halske, A.-G., in Berlin. Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel, Kupfer in Erzen, welche diese Metalle und Eisen in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. [D. R.-P. Nr. 130298][1]). — Ein aus SO_2 und Luft bestehendes Gemisch wird über das auf 500 bis 1000° erhitzte *Erz* geleitet. Enthält das Erz neben Fe zwei oder mehr auszulaugende Metalle, so wählt man eine Temperatur, die unterhalb der Zersetzungstemperatur eines Metallsulfats aber über der Zersetzungstemperatur der übrigen Sulfate liegt, so daß nur dasjenige Metall sulfatisiert wird, welches durch Auslaugung entfernt werden kann. Auf diese Weise können alle Metalle einzeln sulfatisiert und ausgelaugt werden, ohne daß Fe erheblich angegriffen wird. *Gthr.*

Dr. Ernst Trainer in Bochum. Verhüttungsverfahren für mulmige Erze, Gichtstaub und dergleichen. [D. R.-P. Nr. 133897][2]). — Die Rohstoffe werden mit Lsgg. von *ligninsulfonsauren Salzen*, wie sie in den Abfallaugen der Sulfitcellulosefabrikation enthalten sind, gegebenenfalls nach vorherigem Kalkzusatz gemischt. Durch die Vermischung wird die Schlackenbildung und durch den entstehenden Koks die Reduktion beschleunigt. *Gthr.*

The Sulphides Reduction (New Process) Limited in London. Verfahren zur Verarbeitung des unter Anwendung von Wasser aufgefangenen Flugstaubes aus Wind- oder Schachtöfen beim Schmelzen zink- und bleihaltiger sulfidischer Erze. [D. R.-P. Nr. 128534][3]). — Die über dem Schlamm des Flugstaubes befindliche wäss. Lsg. wird von diesem getrennt. Durch Kochen mit NaOH wird *Pb* aus dem Schlamm in metallischem Zustande abgeschieden, während alles *Zn* und das in dem Erz enthaltene *As* und *Sb*, sowie *Natriumsulfat* und *NaOH* als rückständige Masse hinterbleiben. Diese Masse wird zum Fällen des Zn mit der oben genannten Lsg. verwertet. Hierbei wird das Metall als Sulfid, Hydroxyd oder Carbonat ausgefällt. *Gthr.*

Frederick William Martino in Sheffield. Verfahren zur Trennung der Edelmetalle von Arsen, Antimon, Tellur usw. [D. R.-P. Nr. 135904][4]). — Erze, die *Edelmetalle* mit *As, Sb, Te* usw. gemischt enthalten, werden mit *Baryumsulfocarbid*, einer Verb. von Ba, S und C, erhitzt, wodurch die unedlen Metalle in l. Sulfide übergeführt werden, die durch Waschen mit W. entfernt werden. Die Edelmetalle bleiben zurück. *Gthr.*

H. Erdmann. Über das Wesen des metallischen Zustandes[5]). — Gelegentlich einer Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten Werner von Siemens hat Vf. die Ergebnisse dieser Forschungen in folgender Weise formuliert: *Metalle* sind Elemente, deren Moleküle aus je einem Atom bestehen; sie sind sehr reaktionsfähig und leiten Wärme und Elektrizität gut, durch Erhitzung wird ihre elektrische Leitfähigkeit etwas vermindert. *Metalloide* sind Elemente, deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen; sie sind im allgemeinen wenig reaktionsfähig und schlechte Leiter für Wärme und Elektrizität. Falls ihre Moleküle in der Wärme oder im Lichte dissoziieren, wird ihre Reaktionsfähigkeit

---

[1]) Patentbl. 23, 736. — [2]) Daselbst, S. 1553. — [3]) Daselbst, S. 529. — [4]) Daselbst, S. 1733. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 404—406.

und ebenso ihre elektrische Leitfähigkeit durch Erhitzung oder Belichtung erhöht. Auch neuere Untersuchungen des Vfs. bestätigen diese Auffassung über den *metallischen Zustand.* *Dz.*

Geoffrey Martin. Einige Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Metallen und Nichtmetallen [1]). — Eine Betrachtung des periodischen Systems zeigt, daß bei den Elementen einer Gruppe mit steigendem Atomgewicht der metallische Charakter zunimmt. Dies ergibt sich z. B. bei C, Si, Ge, Sn, Pb und N, P, As, Sb, Bi. Einen gewissen Einfluß hat auch die Temperatur auf den metallischen Charakter. Vf. teilt die Vermutung mit, daß *metallischer* und *nichtmetallischer Zustand* nur Phasen darstellen, die jedes Element annehmen kann. Dieser Gedanke wird näher ausgeführt und zu begründen versucht. Bei hoher Temperatur würde also ein Metalloid ein Metall werden, während in der Nähe des absoluten Nullpunktes ein Metall ein nichtleitendes Metalloid werden würde. *Dz.*

A. H. Sirks. Über die Vorzüge des Metallätzens mit Hilfe des elektrischen Stromes [2]). — Das *Ätzen* mit Hilfe des elektrischen Stromes liefert häufig charakteristische Ätzfiguren und kann zur Prüfung von *Metallen* und *Metallegierungen* verwendet werden. Das Metall dient als Anode, ein Stück Kupferblech als Kathode; als Elektrolyt verwendet man mit H_2SO_4 bzw. bei bleihaltigen Legierungen mit HNO_3 schwach angesäuertes W. *Dz.*

Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth und Philipp Siedler. Über Metalldestillation und über destillierte Metalle [3]). — Nach einer Einleitung über die in der Literatur enthaltenen Angaben über die *Flüchtigkeit der Elemente* berichten die Vff. über ihre Versuche, eine Reihe von *Metallen*, sowie auch einige Metalloide im Vakuum zu destillieren. Der App., in dem die Dest. vorgenommen wurde, bestand aus drei selbständigen Teilen: der Kahlbaumschen selbsttätigen Quecksilberluftpumpe, dem von Kahlbaum abgeänderten Mc. Leodschen Volumometer und dem eigentlichen Destillierapp. Letzterer war aus Porzellan angefertigt und wurde, um den Gang der Dest. verfolgen zu können, mit Röntgenstrahlen durchleuchtet. Die durch (wiederholte) Dest. gereinigten Elemente wurden hinsichtlich ihrer D., der spez. Wärme und der Kristallform untersucht. Die Arbeitsmethoden werden eingehend beschrieben, ebenso ist die Darst. einer Reihe von spez. schweren Fll. angegeben, die aber wegen verschiedener Fehlerquellen zur Dichtebestimmung nicht verwendet wurden. Von einer Anzahl dieser Fll. wurden die optischen Eigenschaften bestimmt. Neben den zur Bestimmung der *Brechungsindices* gebräuchlichen Linien: H_α, Na, H_β und H_γ wurde zum ersten Male auch noch das *Helium* zu den Messungen verwendet. Die Bestimmung der *spez. Wärme* der reinen Elemente erfolgte im Bunsenschen Eiskalorimeter. Nähere Angaben werden auch über die *Pressung der Metalle* gemacht und die Änderung der D. und der spez. Wärme durch die Pressung bestimmt. Das *spez. Gewicht* des *destillierten Kupfers* ergab sich im Mittel zu 8,932 58 (ungepreßt).

---

[1]) Chem. News 86, 295—296. — [2]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1902, S. 219; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1431. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 177—294.

8,93764 (gepreßt auf 10,000 atm.), die spez. Wärme zu 0,09272 (ungepreßt), 0,09266 (gepreßt). Für das *destillierte Silber* ergaben sich $D.^{20}_{4}$ = 10,4923 bzw. 10,5034, die spez. Wärme zu 0,05608 bzw. 0,05623. Für *Gold* wurden gefunden $D.^{20}_{4}$ = 18,8840 bzw. 19,2685, die spez. Wärme zu 0,0309 bzw. 0,03087; für *Blei* $D.^{20}_{4}$ = 11,3415 bzw. 11,3470, die spez. Wärme zu 0,03053 bzw. 0,03083; für *Zink* $D.^{20}_{4}$ = 6,9225 bzw. 7,12722, die spez. Wärme zu 0,0939 bzw. 0,0940; für *Cadmium* $D.^{20}_{4}$ = 8,64819 bzw. 8,64766, die spez. Wärme zu 0,0559 bzw. 0,0560; für *Tellur* $D.^{20}_{4}$ = 6,23538, spez. Wärme = 0,04878 (Te konnte nicht gepreßt werden); für *Antimon* $D.^{20}_{4}$ = 6,61781 bzw. 6,69090, spez. Wärme = 0,04973 bzw. 0,04957; für *Wismut* $D.^{20}_{4}$ = 9,78143, spez. Wärme = 0,03055. (Auch Bi wurde nicht gepreßt.) *Dz.*

Frank B. Jewett. Neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen und eine experimentelle Anwendung auf die Fälle von Natrium und Quecksilber [1]). — Zur Bestimmung der *Dampfdichte von Metalldämpfen* für spektralanalytische Zwecke verwendete Vf. ein von Michelson vorgeschlagenes Verfahren, indem er das Gewicht des Dampfes ermittelte, der ein bestimmtes Vol. bei festgelegter Temperatur erfüllt. Zur Aufnahme des Dampfes diente eine evakuierte Kugel aus Hartglas. Die Menge des Na-Dampfes wurde durch Titration des NaOH bestimmt, das aus dem Na nach der Abkühlung und Öffnung sich bildete. Die Menge des verdampften Hg wurde aus der kathetometrisch beobachteten Höhenabnahme der Hg-Säule in einem angeschlossenen cylindrischen, kalibrierten Gefäßchen bestimmt. Für Na ergab sich $D.^{380}$ = 0,00000043, $D.^{420}$ = 0,00000750; für Hg $D.^{160}$ = 0,0000302, $D.^{320}$ = 0,0019879. *Dz.*

William Campbell. Über die Struktur von Metallen und binären Legierungen [2]). — Vf. bespricht die Arbeitsmethoden der *Metallographie*, wie die Herstellung der zu untersuchenden *Metalle und Legierungen*, das Schneiden, Polieren und Ätzen der Oberfläche, die mikroskopische und mikrographische Untersuchung. Ferner wird die kristallinische Struktur der Metalle, das Auftreten von dendritischen Formen an der Hand von Beispielen und zahlreichen Strukturbildern besprochen. Daran schließt sich die Besprechung des Einflusses der Spannung und der Hitze. Zwei Metalle können im geschmolzenen Zustande nach Wright die Eigenschaft teilweiser Mischbarkeit zeigen, so daß zwei Schichten von verschiedener Zus. entstehen, wobei die schwerere die untere Schicht bildet. Die *binären Legierungen* werden nach Le Chatelier und Charpy in 3 Gruppen eingeteilt: 1. Metallpaare mit einem eutektischen Gemisch, 2. solche mit zwei eutektischen Mischungen und einer definierten Verb., 3. solche mit kontinuierlicher Schmelzpunktskurve, die isomorphen Mischungen. Bei Festhaltung dieser Einteilung werden verschiedene binäre Legierungen näher besprochen. In eine vierte Gruppe lassen sich solche Legierungen einreihen, die durch das Auftreten einer Verb. charakterisiert sind. *Dz.*

---

[1]) Phil. Mag. [6] 4, 546; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1442. — [2]) J. Frankl. Inst. 154, 1—16, 131—142, 201—223.

John Alexander Mathews. Über die Konstitution binärer Legierungen [1]). — Nach einer historischen Einleitung wird die moderne Art der Untersuchung von Legierungen kurz besprochen, hierauf die kristallinische Struktur reiner Metalle, die Wirkungen von Zug auf reine Metalle, der Erstarrungspunkt der Metalle, die Legierungen als Lsgg., die Molekularbewegung in festen Körpern und deren praktische Anwendungen, die Erscheinungen der Erstarrung binärer Legierungen, die mol. Gefrierpunktserniedrigung der Metalle, die Abkühlungskurven, die Natur der Eutektika, die festen Lsgg., Legierungen und die Phasenregel. An der anschließenden Diskussion beteiligten sich Outerbridge, Kreuzpointner, R. Job und J. W. Richards. *Dz.*

Alfred Coehn. Über elektrolytische Darstellung neuer Legierungen [2]). — Wenn man durch tiefe Temperatur die rasche Zers. des *NH_4-Amalgams* verhindert, ist es möglich, durch NH_4-Amalgam Ag, Cu, Cd und sogar Zn zu red. K-, Na-, Li-, Sr-Amalgam erzeugen beim Einbringen in NH_4Cl-Lsg. das an der Volumvergrößerung sofort kenntliche NH_4-Amalgam. Die Bildung des letzteren wird selbst noch in kochender NH_4Cl-Lsg. gut erkannt. Setzt man an die Stelle der Hg-Kathode eine solche aus Woodschem Metall bei gleicher Temperatur, so bildet sich keine NH_4-Legierung. Es bildet sich auch keine Na-Legierung bei Verwendung von NaCl-Lsg. und geschmolzenem Woodschen Metall. Gemeinschaftlich mit Alex. Siemens versuchte Vf. aus wäss. Lsgg. Legierungen von Leichtmetallen mit festen Schwermetallen zu erhalten, indem beide Metalle zugleich aus der Lsg. ausgefällt wurden. *Magnesium* läßt sich in beträchtlicher Menge mit *Nickel* aus wäss. Lsg. abscheiden. Es wurde der Prozentgehalt an Leichtmetall in seiner Abhängigkeit von Stromdichte, Temperatur und Konz. untersucht. Unter den günstigsten Bedingungen gelang es, Legierungen mit bis zu 10 Proz. Mg darzustellen. Die *Nickelmagnesiumlegierungen* verhalten sich bei der elektrolytischen Abscheidung wesentlich anders als reines Ni. Das Prinzip der *Methode zur Abscheidung von Legierungen von Leichtmetallen mit Schwermetallen* besteht darin, daß von den einzelnen Metallsalzen und von den Gemischen die kathodischen Entladungsspannungen bestimmt werden, und daß aus den erhaltenen Kurven auf den Eintritt oder das Ausbleiben eines depolarisierenden Vorganges geschlossen wird. Aus Al-haltigen Zn-Lsgg. werden keine nachweisbare Mengen *Aluminium* mitgefällt. *Dz.*

E. S. Shepherd. Legierungen von Blei, Zinn und Wismut [3]). — Auf Grundlage seiner eigenen Untersuchungen über die *Legierungen von Blei, Zinn und Wismut* bespricht der Vf. in eingehender Weise die einschlägige Literatur. Hier, wie überhaupt beim Studium der Legierungen ist die Phasenregel von größter Wichtigkeit. Die angewendeten Analysenmethoden, sowie die Arbeitsweise des Vfs. bei Ermittelung der Abkühlungskurven werden näher beschrieben. Nach den erhaltenen Versuchsresultaten kristallisiert *Zinn* aus seiner Legierung mit Pb und Bi rein aus, *Wismut* mit 4 Proz. Pb, *Blei* mit etwa 5 Proz. Bi als feste Lsg. Es gibt keine Verbb. zwischen Pb, Bi und Sn. Aus den Sn-Bi-

[1]) J. Frankl. Inst. 153, 1—21, 119—140, 221—230. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 591—595. — [3]) J. physic. Chemistry 6, 519—553.

Pb-Legierungen kristallisiert das Sn oft in einer unbeständigen, dichteren Form. Pb und Bi bilden unter Kontraktion zwei Reihen von festen Lsgg. *Dz.*

Die Natur der Legierungen [1]. — Eine Studie über die chemischen Verbb. und festen Lsgg., welche in aus *Kupfer* und *Zinn* hergestellten *Legierungen* beobachtet wurden. Die nachgewiesenen Verbb. sind Cu_4Sn, Cu_3Sn und CuSn. *Dz.*

O. Boudouard. Über die Legierungen des Aluminiums und Magnesiums [2]. — Darüber wurde bereits berichtet [3]. *Dz.*

E. Heyn. Krankheitserscheinungen in Eisen und Kupfer [4]. — Gewisse Veränderungen und Schwächezustände, die bei *Metallen* und *Metallegierungen* hauptsächlich durch Hitze hervorgerufen werden, vergleicht Vf. mit den Krankheiten organisierter Wesen. Beim Stahl und Flußeisen bewirken Erhitzungen eine metallographisch erkennbare Umänderung der Kristallstruktur, die zugleich die physikalischen Eigenschaften des Metalls wesentlich beeinflußt. Auch durch Spuren von fremden Stoffen, die giftartig zu wirken vermögen, werden Krankheitserscheinungen bei Metallen hervorgerufen, wie z. B. äußerst geringe Mengen H die Wasserstoffbrüchigkeit des Fe bewirken. Überhitztes *Flußeisen* verhält sich bei Zerreißproben ganz normal, ist aber so spröde, daß es schon durch einen Hammerschlag zertrümmert werden kann. Zur Ermittelung des Grades der *Sprödigkeit* wird die Schlagbiegeprobe mit eingekerbten Probestäbchen durchgeführt. Das Verhalten des kohlenstoffarmen Flußeisens beim Erhitzen wird näher besprochen, ebenso die ähnlichen Überhitzungserscheinungen beim *Kupfer*. Brüchigkeit beim Cu wird manchmal durch fein eingesprengte Risse, die mit Cu_2O ausgefüllt sind, bewirkt, deren Entstehung und Verhütung näher erörtert wird. *Dz.*

W. F. Barret. Über die Zunahme des elektrischen Widerstandes bei der Legierung des Eisens mit verschiedenen Elementen und die spezifische Wärme dieser Elemente [5]. — Vf. weist auf Beziehungen zwischen der *elektrischen Leitfähigkeit* und den *spez. Wärmen* gewisser *Eisenlegierungen* hin. Es wurden in dieser Richtung Legierungen des Fe mit steigenden Mengen von Mn, C, Ni, W, Cr, Cu, Al, Si untersucht, die Resultate in Kurven und Tabellen zusammengestellt. Die Erhöhung des *elektrischen Leitungswiderstandes* für 1 Proz. der genannten, dem Fe legierten Elemente nimmt mit der spez. Wärme zu, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Legierung des Fe mit	Erhöhung des Widerstandes für 1 Proz.	Spez. Wärme	Legierung des Fe mit	Erhöhung des Widerstandes für 1 Proz.	Spez. Wärme
W	2,0	0,035	C (als Graphit)	5,0	0,160
Co	3,0	0,107	Mn	8,0	0,122
Ni	3,5	0,109	Si	13,0	0,183
Cr	5,0	0,1 (?)	Al	14,0	0,212

[1] Chem. News 86, 176; Lond. R. Soc. Proc. 69, 320. — [2] Bull. soc. chim. [3] 27, 45—48. — [3] Compt. rend. 133, 1003; JB. f. 1901, S. 434. — [4] Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 46; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1162. — [5] Lond. R. Soc. Proc. 69, 480—485.

Weitere Versuche wurden hinsichtlich der relativen *Wärmeleitungsfähigkeit* und der *magnetischen Permeabilität* durchgeführt. *Dz.*

Pontio. Beitrag zur Untersuchung einer Legierung von Antimon, Zinn und Kupfer, welche Eisen und Blei enthält [1]). — 5 g der Legierung werden unter Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 in HCl gelöst, die Lsg. auf 1 Liter verd., 100 ccm davon auf etwa 5 ccm eingedampft, mit 50 ccm rauchender HNO_3 und einigen g $KClO_3$ 20 bis 25 Min. lang gekocht. Die Fl. wird mit dem gleichen Vol. W. verd., der Niederschlag der Oxyde von Sn und Sb filtriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Oxydgemisch wird in w. HCl gelöst, das Sb mittels Sn ausgefällt und bestimmt; das Sn ergibt sich dann nach Abzug des berechneten Sb_2O_4 vom ermittelten Oxydgemisch. — Das Filtrat vom Sb und Sn wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in verd. w. HCl gelöst, Cu, Fe und Pb durch eine w. konz. Na_2S-Lsg. gefällt, filtriert, ausgewaschen; man löst auf dem Filter in HNO_3, scheidet das Pb als $PbSO_4$ ab und trennt Cu und Fe entweder elektrolytisch oder durch zweimalige Fällung mit NH_3. *Dz.*

Rudolf Langhans in Berlin. Verfahren zur Metallisierung beliebig gestalteter Unterlagen durch Überziehen bzw. Tränken mit Lösungen von Verbindungen der Platinmetalle und des Goldes. [D. R.-P. Nr. 134738] [2]). — Die Unterlagen werden überzogen mit *Doppelverbb.* von *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butyl-* und *Amylsulfid* mit den *Halogenverbb.* der *Pt*-Metalle und des *Au*, die in Bromoform gelöst sind. Die Reduktion erfolgt durch Erhitzen. *Gthr.*

A. Hantzsch. Zur Deutung gewisser Modifikationen von Metallhydraten [3]). — Nach Ansicht des Vfs. sind die meisten *Modifikationen von Metallhydraten* nicht auf Isomerie oder Polymerie (Allotropie), sondern auf die physikalische Veränderung der Oberfläche, manchmal auch auf die chemische Veränderung des Hydratzustandes zurückzuführen. Als Beispiel wird das Verhalten von aus Alkalilsgg. freiwillig ausgeschiedenem *Tonerdehydrat*, *Zinkhydroxyd*, *Chromhydroxyd* usw. hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Alkalilaugen besprochen. *Dz.*

A. Hantzsch. Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten [4]). — Die Arbeit befaßt sich mit den einfachsten anorganischen amphoteren Elektrolyten, den in Alkali l. *Metallhydroxyden*. Zur Untersuchung gelangten Zn-, Be-, Stanno-, Pb- und Ge-Hydrat, außerdem wurden Versuche über SiO_2 und Al_2O_3 in alkalischer Lsg. durchgeführt. Eine Lsg. von *Natriummetasilikat* ist fast ganz in freies Natron und ein Mononatriumsilikat hydrolysiert, wofür auch die ermittelte *Leitfähigkeit* einer Lsg. von SiO_2 in 2 Moll. NaOH spricht. Die Alkalilöslichkeit der *Tonerde* wird beim Trocknen durch physikalische oder chemische Veränderung verringert. Aluminiumhydrat fungiert in wäss. Lsg. nur als einbasische, zudem recht schwache Säure [5]). *Zinkhydrat* ist sowohl nach den Leitfähigkeitsbestimmungen, sowie der ermittelten Verseifungsgeschwindigkeit alkalischer Zn-Lsgg., wie auch nach seinem chemischen Verhalten eine überaus schwache Säure, die in mitt-

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 163; J. Pharm. Chim. [6] 15, 577—579. — [2]) Patentbl. 23, 1662. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 338—341. — [4]) Daselbst, S. 289—324. — [5]) Vgl. W. Herz, daselbst 25, 155; JB. f. 1900, S. 353.

leren Konzz. selbst bei Überschuß von Alkali höchstens sehr geringe Mengen von Zinkat enthalten kann und wahrscheinlich vorwiegend eine Pseudolsg. von kolloidalem Zinkhydrat bildet. *Beryllerde* fungiert als sehr schwache Säure, ist aber merklich stärker als $Zn(OH)_2$. Alkalische Lsgg. von *Stannohydrat* absorbieren noch viel rascher O als saure; die Versuche wurden daher in einer N-atm. durchgeführt. Stannohydrat ist zwar eine schwache, aber doch eine unvergleichlich stärkere Säure als $Zn(OH)_2$ und auch als Beryllhydrat, da die alkalischen SnO-Lsgg. weder beim Stehen, noch beim Kochen zers. werden und in erheblicher Menge Alkalistannite enthalten. In *alkalischen Bleilsgg.* ist die weitaus größte Menge als nichthydrolysiertes Alkaliplumbit enthalten. Vf. ist der Ansicht, daß in der alkalischen Lsg. von SnO und PbO zinnameisensaure und bleiameisensaure Salze, $Sn\begin{smallmatrix}/H\\=O\\ \backslash ONa\end{smallmatrix}$ und $Pb\begin{smallmatrix}/H\\=O\\ \backslash ONa\end{smallmatrix}$, vorhanden sind, daß also diese Metalle beim Übergang in alkalische Lsg. vierwertig werden. Die Anionen des Pb und Sn werden danach unter einer mit Valenzwechsel verbundenen intramol. Umlagerung gebildet. In der Reihe ZnO_2H_2, BeO_2H_2, PbO_2H_2, SnO_2H_2, GeO_2H_2 ist ZnO_2H_2 die schwächste, GeO_2H_2 die stärkste Säure. *Germanohydrat* ist ein wenn auch schwacher Elektrolyt, also in diesem Zustande *Germaniumameisensäure*. Mit zunehmendem, positiven Charakter eines Hydrats nimmt in der Regel umgekehrt der negative Charakter desselben ab, so daß das schwächer basische Hydrat zugleich als stärkere Säure und das stärker basische Hydrat als schwächere Säure fungieren sollte. Diese elektrochemische Regel findet sich hier bei jenen amphoteren Elektrolyten bestätigt, die sich von Metallen ein und derselben Gruppe ableiten. Ordnet man aber die untersuchten Schwermetalle nach der Stärke ihrer Kationen und Anionen, so zeigt sich die Stellung von Be und Pb vertauscht. Dieser Widerspruch verschwindet bei Annahme der angegebenen Konstitution der Alkalisalze. Die Hydrate des Ge, Sn und Pb kann man als *anorganische Pseudosäuren* bezeichnen, da sie beim Ersatz des H durch ein Alkalimetall nicht direkt, sondern indirekt, das ist unter gleichzeitiger intramolekularer Umlagerung, Salze bilden. *Dz.*

Jacob Rubenbauer. Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron [1]). — Alkalilsgg. des *Berylliumhydrats*, *Zinkhydrats*, *Zinnoxydulhydrats* und *Bleihydrats* enthalten keine Verbb. nach festen Verhältnissen, da die Menge der gelösten Metallhydrate sehr stark von der Konz. der Lauge abhängt. Vom $Zn(OH)_2$, nicht aber vom $Sn(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$ geht vorübergehend mehr Hydrat in Lsg., als dem stabilen Zustande entspricht; solche Lsgg. scheiden je nach der Konz. viel $Zn(OH)_2$ spontan wieder aus. Der Einfluß der Konz. der Lauge auf die *Löslichkeit der Metallhydrate* ist relativ gering beim Be und Sn, etwas bedeutender beim Pb und ganz außerordentlich groß beim Zn. Zwischen der Konz. des NaOH und der Löslichkeit der Metallhydrate besteht keine Proportionalität. Bei einer bestimmten Konz. des Alkalis ließ sich meist entweder ein Löslichkeitsmaximum oder ein -minimum

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 331—337.

nachweisen. Dies deutet auf zwei chemische Prozesse von entgegengesetzter Wirkung hin, eine Abnahme der Löslichkeit bei steigender Verdünnung und bei steigender Konz. der Lauge; die letztere dürfte auf eine partielle Anhydrisierung der in Lsg. befindlichen Metallhydrate beruhen, erstere auf die mit zunehmender Verdünnung zunehmende Hydrolyse der gebildeten Zinkate, Beryllate usw. *Dz.*

W. Herz. Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden [1]). — In Übereinstimmung mit den Folgerungen von Hantzsch [2]) stehen die vom Vf. zum Teil gemeinschaftlich mit W. Fischer ausgeführten *Dialysatorversuche*, die zu folgendem Schema führen:

Aluminiumhydroxyd .	Säure	Alkalische Lsg. diffundiert.
Bleihydroxyd	Säure	Alkalische Lsg. diffundiert.
Stannohydroxyd . . .	Säure	Alkalische Lsg. diffundiert.
Berylliumhydroxyd .	sehr schwache Säure	Alkalische Lsg. diffundiert nur in sehr gering. Grade.
Zinkhydroxyd	sehr schwache Säure	Alkalische Lsg. diffundiert nur in sehr gering. Grade.
Chromhydroxyd . . .	keine Säure	Alkalische Lsg. diffundiert nicht.

Weitere Versuche über die Lsg. von *Nickelsulfid* in Schwefelammonium zeigten, daß das Sulfid in diffundierbarer Form, also gelöst, vorhanden ist. Die Abscheidung von viel Sulfid auf der Membran kann entweder derart gedeutet werden, daß ein sehr großer Tl. des Sulfids kolloidal gelöst vorhanden ist, oder in der Weise, daß das gesamte Sulfid als typische Lsg. vorhanden ist, daß aber zur Existenz derselben sehr viel überschüssiges Schwefelammonium notwendig ist. *Dz.*

W. Herz. Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden [3]). — Im Anschluß an die früheren Versuche [4]) wurde festgestellt, daß *Stannihydroxyd* sich ganz ähnlich wie das $Sn(OH)_2$ verhält. Ebenso wurde beim *Antimonhydroxyd* bei der *Dialyse* der alkalischen Lsg. eine Wanderung des Sb durch das Pergament beobachtet. Während ferner frisch gefälltes *Zinkhydroxyd* und *Berylliumhydroxyd* in alkalischer Lsg. nur in geringem Grade diffundieren, besitzen die getrockneten Hydroxyde diese Fähigkeit in hohem Maße. Aus den ammoniakalischen Lsgg. von $Zn(OH)_2$ und *Chromhydroxyd* diffundieren Zn und Cr in großen Mengen durch die Membran. *Dz.*

A. Mailhe. Einwirkung eines Metalloxyds oder Oxydhydrats auf die Lösungen anderer Metallsalze [5]). — Eine zusammenfassende Übersicht früherer Arbeiten [6]) des Vfs. über die Einw. des *Quecksilberoxyds*, des *Kupferoxydhydrats* und des *Nickeloxydhydrats* auf die Lsgg. verschiedener Metallsalze. *Dz.*

A. Hantzsch. Strukturisomerie bei Salzen [7]). — In zwei isomeren Hg-Salzen der *Cyanursäure* ist die durch die bekannten Formeln $(CN)_3(OH)_3 \rightleftarrows (CO)_3(NH)_3$ ausgedrückte *Tautomerie* dieser Säure zur

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 454—457. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 357—358. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Ann. chim. phys. [7] **27**, 362—397. — [6]) Compt. rend. **132**, 1273, 1560; **133**, 226; JB. f. 1901, S. 513, 521; Compt. rend. **134**, 42, 233. — [7]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 484—485.

Isomerie geworden. Vielleicht dürfte auch die bekannte Tautomerie der *phosphorigen Säure* zur Isomerie geworden sein in Form der zwei mit L. Lendle entdeckten Modifikationen ihrer schwer l. Neutralsalze, vor allem des *Baryumphosphits* und des *Quecksilberphosphits*. Die in der Kälte bereiteten „aktiven" Ba-Salze zeigen z. B. im festen Zustande die bekannten Aldehydrkk., z. B. gegen $AgNO_3$, auch in indifferenten Lösungsmitteln sehr stark, die bei 100° gefällten reagieren nur äußerst langsam, sind also fast „inaktiv". Die verschiedene Reaktionsfähigkeit bleibt auch in Lsg. erhalten. Die erstere Modifikation könnte vielleicht die Aldolform (I), die letztere die Enolform (II) des Ba-Phosphits darstellen:

$$\text{I.}\ {}^{H}_{O}{\geqslant}P{<}^{O}_{O}{>}Ba \qquad \text{II.}\ HO{-}P{<}^{O}_{O}{>}Ba.$$

Dz.

H. Ley. Elektrochemische Konstitutionsbestimmungen an Silbersalzen [1]). — Vf. suchte gemeinschaftlich mit K. Schaefer die *Konstitution der Silbersalze* einiger *tautomerer Verbb.* durch Messung elektromotorischer Kräfte zu bestimmen mit Hilfe des Nernstschen Prinzips der Löslichkeitsverminderung. Zur Untersuchung gelangten das Ag-Salz des Saccharins, das Ag-Nitrit, das Ag-Rhodanid. Es ergab sich, daß das alleinige Vorkommen der Stickstofformen bei den Ag-Salzen ausgeschlossen ist. Es ist aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in der Lsg. der Ag-Salze ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen vorhanden ist. *Dz.*

Otto Meurer in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. [D. R.-P. Nr. 135182 [2]). Zusatz zum D. R.-P. Nr. 120822] [3]). — Nach dem Hauptpatent [3]) werden *Metallsulfide* oder *sulfidische Erze* in Ggw. von Eisenbisulfid mit Polysulfiden der Alkalien oder Alkalimonosulfid oder Alkalisulfat und Kohle erhitzt und an der Luft unter Erwärmung der Selbstoxydation unterworfen, worauf die Sulfate ausgezogen werden. Nach vorliegendem Patent können auch halb verarbeitete Erze, wie *Kupferstein*, *Nickelstein*, die jedoch noch S-Verbb. enthalten, nach diesem Verfahren verarbeitet werden. *Gthr.*

Paul Rohland. Über einige Reaktionen von Stoffen im festen Aggregatzustande [4]). — Wie Vf. [5]) gezeigt hat, kann das wasserfreie, violette, in W. von gewöhnlicher Temperatur so gut wie unl. *Chromichlorid* durch innigste Berührung mit den Metallen (außer Au und Pt) in seine grüne, wasserhaltige und wasserlösliche Modifikation übergeführt werden, und zwar lassen sich die Metalle der Intensität ihrer Wirkung nach in eine Reihe ordnen, welche mit der Spannungsreihe ziemlich identisch ist. Soll die *Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande* in ein meßbares Stadium treten, so ist feinste Verteilung derselben notwendige Bedingung. Vf. bespricht eine Reihe diesbezüglicher Rkk., besonders die Hydratations- und Erhärtungsrkk., wie beim *Portlandcement*, das Härten des Fe usw. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 694—695. — [2]) Patentbl. 23, 1619. — [3]) Daselbst 22, 821; JB. f. 1901, S. 371. — [4]) Chemikerzeit. 26, 225—227. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 159; JB. f. 1901, S. 480.

J. Matuschek. Über die Einwirkung fester Körper aufeinander[1]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Rohland[2]) berichtet der Vf. über einige von ihm gemachte Beobachtungen. Beim Zusammenreiben von $NaNO_2$ und $ZnCl_2$ entsteht *Zinknitrit*, beim Schütteln von $NaNO_2$ und $MgSO_4$ (bei 40°) *Magnesiumnitrit*. $BaCl_2$ und $NaNO_2$ reagieren selbst bei 100° nicht aufeinander. Erst beim Erhitzen von wasserfreiem $BaCl_2$ mit $NaNO_2$ während einiger Stunden auf dunkle Rotglut entsteht *Baryumnitrit*. Die *Chloride* des *Aluminiums*, *Zinns*, besonders aber wasserfreies *Eisenchlorür* reagieren heftig mit *Natriumnitrit* unter Entw. von braunen Dämpfen, was auf die Unbeständigkeit der Nitrite dieser Metalle zurückzuführen ist. *Dz.*

Paul Rohland. Über die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen durch positive und negative Katalysatoren[3]). — Zunächst wird über die Ergebnisse früherer Untersuchungen[4]) über die *Hydratationsrkk.* des *Calciumoxyds*, des *Calciumsulfats* und des *Portlandcements* zusammenfassend berichtet. Die verschiedenartige Beeinflussung der *Hydratationsgeschwindigkeit* durch Katalysatoren ist, wie Vf. eingehend begründet, auf den verschieden großen Lösungsdruck des sich hydratisierenden Stoffes zurückzuführen, oder auch auf komplexe Ionenbildung. Durch Stoffe, welche die Löslichkeit erhöhen, wird die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, während durch Stoffe, welche die Löslichkeit zu vermindern imstande sind, dieselbe verzögert wird. *Dz.*

W. Meyerhoffer. Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien[5]). — Die *Mineralausscheidungen aus Schmelzen* lassen sich in ähnlicher Weise zur graphischen Darst. bringen, wie die Vorgänge der Abscheidung von NaCl und der Mutterlaugensalze. Die Mischungsreihe zweier Körper *A* und *B* wird durch ihre Endpunkte (100 Proz. *A* bzw. 100 Proz. *B*) auf der Horizontalen festgelegt; auf den in diesen Punkten errichteten Senkrechten wird der Smp. je eines der beiden Körper eingetragen. Der Smp. des eutektischen Gemisches von *A* und *B* liefert einen dritten Punkt; oberhalb der die drei Smpp. verbindenden gebrochenen Linien liegen die Punkte für die Temperaturen der Schmelzen, unterhalb derselben jene der erstarrten Gemenge. Durch Verlängerung der von den Smpp. der Körper *A* und *B* nach dem Smp. ihres Gemisches gezogenen Linien über letzteren Punkt hinaus gelangen die Übersättigungserscheinungen zur Darst. *Dz.*

H. Traube. Über künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation[6]). — Verschiedene kristallisierte Hochofenprodd. und auch *Mineralien* sind durch Verflüchtigung entstanden. Der meist sehr hoch liegende Sdp. der anorganischen Verbb. kann dadurch erniedrigt werden, daß man die betreffende Verb. mit einer bei niedrigerer Temperatur sublimierenden Substanz erhitzt. Während z. B. Borsäure für sich allein erst bei sehr hoher Temperatur flüchtig ist, sublimiert sie leicht mit

[1]) Chemikerzeit. **26**, 526—527. — [2]) Vgl. voriges Referat. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 437—444. — [4]) Daselbst **21**, 28; JB. f. 1899, S. 614; f. 1900, S. 327; Ber. **33**, 2831. — [5]) Zeitschr. Krist. **96**, 593; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1521. — [6]) Centr. f. Mineral. usw. 1901, S. 679—683; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 135.

Wasserdampf. Verschiedene Substanzen wurden auf ihre *Flüchtigkeit in NaCl-Dämpfen* geprüft. Bei etwa 1400° verflüchtigten sich teilweise folgende Verbb. unter Bildung von glänzenden Kriställchen auf dem Tiegeldeckel: wolframsaures und molybdänsaures Ce, Di, Sa, Ca, Pb, ferner $BaSO_4$, sowie Mischungen dieser Salze. *Dz.*

H. Nissenson und F. Crotogino. Aufschließung arsen-, eisen- und bleireicher Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure [1]. — Die *Aufschließung arsenhaltiger Substanzen* mit konz. H_2SO_4 hat verschiedene Vorteile vor der mit HCl, HNO_3 und Weinsäure. Man erhitzt mit konz. H_2SO_4 auf dem Sandbade, bis die Masse vollständig zers. ist, versetzt nach dem Erkalten mit w. W. und filtriert von $PbSO_4$ und Gangart ab. Die Ausführung der Methode bei *Speisen*, *Arsenerzen*, *Bleierzen*, gemischten *Zink-Bleierzen*, bei der Untersuchung von stark blei- oder eisenhaltigen Zinkerzen auf Arsen and *Antimon*, von hoch eisenhaltigen Erzen auf *Kupfer* und andere Metalle wird näher beschrieben. *Dz.*

Horace Jervis. Laboratoriumsnotizen [2]. — *Entfernung von Ammoniumsalzen.* Diese wird z. B. bei Bestimmung kleiner Mengen Mg durch direkte Verflüchtigung derselben oder durch Erhitzen mit HNO_3 durchgeführt. Die Durchführung der Methode wird näher beschrieben. Gewisse schwer l. *Legierungen*, wie *Chrom-Wolframstahl*, werden durch ein Gemisch von HNO_3 und HF gelöst; die erhaltenen Lsgg. können aber zur Bestimmung von Si und S nicht verwendet werden. Diese Legierungen lösen sich unvollkommen bei ein- bis zweistündiger Einw. von Königswasser, können aber durch mehrtägige Einw. vollständig zers. werden. Im Rückstande werden dann Si und W, im Filtrat S, P, Cr und Mn bestimmt. *Dz.*

L. Medicus und Chr. Mebold. Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genußmitteln durch Elektrolyse [3]. — Die *Zerstörung der organischen Substanz* wurde nach der von A. Halenke [4] empfohlenen Kjeldahlschen Methode mit konz. H_2SO_4, aber ohne Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, durchgeführt. Bei der Bestimmung des *Zinks* wird die H_2SO_4 abgeraucht, der Rückstand in W. gelöst und nach Zusatz von CNK das Zn elektrolytisch gefällt. Fe wirkt dabei nicht störend. *Kupfer* wurde aus schwefelsaurer Lsg. bestimmt. Bei Ggw. von *Zinn* empfiehlt es sich, die organische Substanz bei Ggw. von Hg zu zerstören; nach durchgeführter Trennung vom Hg wurde das Sn aus einer Lsg. von saurem Ammoniumoxalat elektrolytisch abgeschieden, oder es wurde die Ammoniumsulfostannatlsg. elektrolysiert. Bei der Bestimmung von *Blei* wird die schwefelsaure Lsg. verdampft, der Rückstand mit Ammoniumacetatlsg. aufgenommen, durch H_2S gefällt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst und die Lsg. elektrolysiert. Zwecks Bestimmung des *Quecksilbers* empfiehlt es sich, die Fällung als Sulfid durchzuführen. *Dz.*

H. Siemssen. Ammonium dithiocarbonicum als Reagens auf Metalle [5]. — Vf. gibt eine tabellarische Übersicht über das Verhalten

---

[1] Chemikerzeit. 26, 847—849. — [2] Chem. News 86, 271—272. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 8, 690—694. — [4] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1899, S. 128; JB. f. 1899, S. 828. — [5] Pharm. Zeitg. 47, 492.

von Metallsalzen gegen Schwefelammonium einerseits und Ammoniumdithiocarbonat andererseits. *Tr.*

A. G. Stillwell. Graphit in Erzen[1]). — Die Substanz wird zur Entfernung von organischen Beimengungen zur Rotglut (?) erhitzt, mit verd. HCl ausgekocht, die Lsg. durch einen Goochtiegel filtriert, Tiegel und Rückstand in einen Erlenmeyerkolben gebracht und zwecks Bestimmung des *Graphits* mit CrO_3 und H_2SO_4 erhitzt. Die entweichende CO_2 wird in KOH absorbiert und zur Wägung gebracht. *Ds.*

Henry D. Dakin. Titrimetrische Bestimmung der Doppelphosphate von Ammonium mit Cadmium, Kobalt, Mangan und Zink[2]). — Der Niederschlag des *Doppelphosphats* wird in einer gewissen Menge Normalsäure gelöst und der Überschuß derselben mit Normalalkali unter Anwendung von Methylorange als Indicator zurücktitriert. Das Ende der Titration ist erreicht, sobald das gesamte Metall in Sulfat oder Chlorid und die Phosphorsäure in Monophosphat übergegangen ist: $M''(NH_4)PO_4 + H_2SO_4 = M''SO_4 + (NH_4)H_2PO_4$. Die Durchführung der Methode bei *Bestimmung des Cadmiums, Kobalts, Mangans und Zinks* wird näher besprochen. Um beim Co den Endpunkt der Titration zu erkennen, muß die Lsg. genügend verd. sein. *Ds.*

E. Rupp. Jodometrie der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium[3]). — Das *Calciumsuperoxyd* kristallisiert mit 4 Moll. H_2O, bildet ein gelbliches, kristallinisches Pulver und ist wl. in W. Zwecks jodometrischer Bestimmung wurden 0,2 g Substanz mit etwa 30 ccm W., 1 g KJ und 5 ccm 25 %iger HCl versetzt und das nach: $CaO_2 + 4HCl + 2KJ = CaCl_2 + 2KCl + 2H_2O + J_2$ ausgeschiedene J nach 10 Minuten mit $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$ titriert. Zur Kontrolle wurde die Bestimmung durch Titration mit $KMnO_4$ durchgeführt. Die superoxydischen Stoffe lassen sich bei Ggw. von HCl mit $KMnO_4$ titrieren. In ähnlicher Weise wurde die *jodometrische Bestimmung* des *Baryumsuperoxydhydrats*, $BaO_2 + 8H_2O$, des *Baryumsuperoxyds*, BaO_2, des *Strontiumsuperoxyds*, SrO_2, des *Magnesiumsuperoxyds* durchgeführt. Bei letzterem kann auch H_2SO_4 an Stelle von HCl verwendet werden. Beim *Natriumsuperoxyd* ergibt sich die Schwierigkeit, daß mit W. eine sehr heftige Rk. stattfindet, wobei neben: $Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$ auch die Rk.: $Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O$ erfolgt. Zwecks Bestimmung wurden 0,1 bis 0,2 g Substanz in einer trockenen Flasche mit etwa 25 ccm gesättigtem Barytwasser übergossen, die Fl. samt Niederschlag nach 10 Minuten in eine Lsg. von 1 bis 2 g KJ in etwa 30 ccm W. und 5 ccm HCl (25 Proz.) gebracht und nach $^1/_2$ Stunde mit $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$ titriert. Ist das Prod. eisenhaltig, so wird der Eisengehalt bestimmt, indem 1 bis 2 g Substanz mit verd. HCl in Lsg. gebracht, zur Trockne verdampft, mit 20 bis 30 ccm angesäuertem W. und etwas KJ versetzt und nach 1 Stunde titriert werden. Etwa vorhandenes Na_2O_3 oder Na_2O_4 wird auch bei Ggw. von $Ba(OH)_2$ durch W. unter O-Entw. zers. nach: $Na_2O_4 + Ba(OH)_2 = BaO_2 + 2O + 2NaOH$. *Ds.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 759; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 231. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 279—284. — [3]) Arch. Pharm. **240**, 436—449.

Edgar F. Smith. Beobachtungen über die elektrolytische Fällung von Zink und Kupfer[1]). — Die *elektrolytische Bestimmung des Zinks* konnte mit guten Resultaten bei Einhaltung folgender Bedingungen durchgeführt werden: 150 ccm Fl., 0,2 g $ZnSO_4$, 1 g Na-Acetat, 0,3 ccm Essigsäure (99 %ig), 100 qcm Kathodenoberfläche, 0,36 bis 0,70 Amp., 4 bis 5 Volt, 65°, 2 Stunden. Eine Pt-Spirale diente als Anode, eine innen versilberte Pt-Schale als Kathode. Nach 1 Stunde wird die saure Fl. mit NH_3 neutralisiert; nach vollständiger Abscheidung des Metalls wird die Fl. abgehebert und der Zn-Niederschlag mit W., A. und Ä. gewaschen. Bei der Untersuchung der *Zinkblende* wird die mit Essigsäure erhaltene Lsg. zur Trockene verdampft, mit W. und 1 bis 2 Tropfen H_2SO_4 versetzt, etwas Na-Acetat und Essigsäure zugefügt und elektrolysiert. — Zur *Bestimmung des Kupfers* im *Chalcopyrit* wird die nach der Zers. erhaltene Lsg. zur Trockne gebracht, der Niederschlag mit W. und etwas H_2SO_4 versetzt (10 ccm H_2SO_4 bei 150 ccm Fl.) und bei 60 bis 70° mit 0,8 bis 1,0 Amp. und 2 bis 3 Volt $1^1/_2$ Stunden elektrolysiert. Die dann abgeheberte Fl. wird zwecks *Bestimmung des Eisens* mit NH_3 fast neutralisiert und nach Zusatz von Ammoniumoxalat bei 40 bis 65° mit 0,5 bis 1,0 Amp. und 2 bis 3,5 Volt elektrolysiert. — Bei Verwendung eines Pt-Cylinders als Kathode kann man auch aus der ursprünglichen, ammoniakalisch gemachten Lsg. das Cu eisenfrei niederschlagen. *Dz.*

Georges Viard. Über die Fällung der Chloride und Bromide des Cadmiums, Quecksilbers und Zinns durch Schwefelsäure[2]). — Überschüssige konz. H_2SO_4 erzeugt in den Lsgg. der Chloride und Bromide des Cd, Hg und Sn weiße Fällungen. In einer Lsg. von *Cadmiumchlorid* (1 : 200) entsteht sofort ein Niederschlag, in einer solchen von (1 : 500) in einigen Minuten eine Trübung. $CdCl_2$ wird von der H_2SO_4 weniger angegriffen als $CuCl_2$. Der Niederschlag besteht aus $CdCl_2$ oder $CdCl_2 . H_2O$. Letzteres geht im Vakuum über H_2SO_4 leicht in $CdCl_2$ über, entsteht andererseits aus dem $CdCl_2 . 2H_2O$ oder aus $CdCl_2$ beim Liegen an der Luft. *Cadmiumbromid* wird bei gewöhnlicher Temperatur durch H_2SO_4 nicht angegriffen und nur als $CdBr_2$ gefällt. Noch in einer Lsg. von 1 : 800 entsteht ein bemerkbarer Niederschlag. Ein Gemisch von 1 Vol. 10 %iger $CdSO_4$-Lsg mit 10 Vol. konz. H_2SO_4 bildet ein relativ empfindliches *Reagens auf Chloride und Bromide*, gestattet aber nicht die beiden zu unterscheiden. — *Quecksilberchlorid* und *-bromid* werden durch konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und durch einen Überschuß der Säure gefällt. — *Zinnchlorür* und *-bromür* werden durch ein Gemisch von $CuSO_4$ und H_2SO_4 gefällt; die anfangs gelblichweißen bis violettweißen Niederschläge werden sofort weiß, indem sich die zuerst gebildeten $CuCl_2$ und $CuBr_2$ in weißes Cu_2Cl_2 und Cu_2Br_2 umwandeln. *Dz.*

Percy A. E. Richards. Bestimmung von Platin, Gold und Silber in Legierungen[3]). — 0,3 g einer *Platin-Silberlegierung* werden zweimal mit konz. H_2SO_4 erhitzt, filtriert, mit W. gewaschen, der fast Ag-freie Rückstand getrocknet und gewogen. Bei Ggw. von *Gold* löst man den

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1073—1076. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1026—1030. — [3]) Analyst 27, 265—268.

Rückstand in Königswasser, fällt das Pt als Ammoniumplatinchlorid, im Filtrat das Au mittels $FeSO_4$. Bei Vorhandensein von *Zinn* wird in der zuerst erhaltenen schwefelsauren Lsg. das Ag titriert und dann das Sn aus der Differenz berechnet. Die Methode eignet sich z. B. zur Untersuchung von *Legierungen für Zahnärzte*. *Dz.*

James Locke. Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung anorganischer Verbindungen [1]). — Vf. wendet sich gegen den von Abegg und Bodländer [2]) durchgeführten Versuch, gewisse Eigenschaften anorganischer Verbb., und zwar besonders Löslichkeit und Neigung zur Bildung komplexer Salze, auf die *Elektroaffinität* der Ionen zurückzuführen und hierauf eine neue Systematik der anorganischen Verbb. zu gründen. Er sucht an Beispielen nachzuweisen, daß die experimentellen Tatsachen dieser Theorie widersprechen. *Dz.*

R. Abegg und G. Bodländer. Elektroaffinität als Grundlage der Klassifikation anorganischer Verbindungen [3]). — Vff. weisen die Angriffe von Locke [4]) zurück und zeigen nochmals den theoretischen und empirischen Zusammenhang, der zwischen der Stellung der Elemente in der Spannungsreihe und der Löslichkeit und dem Dissoziationsgrade der Verbb. und der Neigung der Elemente, komplexe Verbb. zu bilden, besteht [5]). Locke hat einen Teil der scheinbaren und wirklichen Abweichungen von den aufgefundenen Regelmäßigkeiten, die von den Vffn. schon berücksichtigt worden sind, nochmals gegen deren Anschauungen vorgebracht. Die von Locke angeführten Beispiele über die von der Regel abweichenden *Löslichkeiten* sind zum größten Teil unrichtig. *Dz.*

James Locke. Das Problem der Systematisierung der anorganischen Verbindungen [6]). — Vf. wiederholt im wesentlichen die früheren [7]) Einwände gegen die von Abegg und Bodländer aufgestellte Regel vom Zusammenhang der Löslichkeit und Neigung zur Bildung von komplexen Verbb. mit der Elektroaffinität. An verschiedenen Beispielen sucht Vf. seine gegenteiligen Ansichten zu begründen. *Dz.*

L. Spiegel. Über Neutralaffinitäten. [Vorläufige Mitteilung] [8]). — Den Verbb. des vierwertigen O und jenen des fünfwertigen Stickstoffs ist gemeinsam, daß die zwei letzten Valenzen durch je ein positives und negatives Radikal, nicht durch zwei gleichartige abgesättigt werden. Es können daher Oxoniumsalze und die komplexen Verbb. als wesenseinheitlich angesehen werden. Die elektrisch geladenen *Radikale* unterscheiden sich von den Ionen dadurch, daß die Radikale, in denen die *Neutralvalenzen* paarweise durch entgegengesetzte Elektronen gesättigt sind, elektrisch indifferent sind. Demnach ist *W.* $\oplus H_2O \ominus$ und *Ammoniak* $\oplus NH_3 \ominus$. Die *Koordinationszahl* von Werner wäre dann die Summe von aktiven Affinitäten und *Neutralaffinitätenpaaren*. Diese Koordinationszahl scheint für jedes Element unveränderlich zu sein. Bei dem Übergange in eine Stufe sogenannter höherer Wertig-

---

[1]) Amer. Chem. J. 27, 105. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453; JB. f. 1899, S. 293. — [3]) Amer. Chem. J. 28, 220. — [4]) Vgl. vorstehendes Referat. — [5]) Vgl. Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453; JB. f. 1899, S. 293. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 58—80. — [7]) Amer. Chem. J. 27, 105; vgl. vorstehende Referate. — [8]) Zeitschr. anorg. Chem. 29, 365—370.

keit wird für jede hinzukommende aktive Affinität ein Neutralaffinitätenpaar eingebüßt. Man kann demnach solchen Valenzwechsel bei Metallen als Entziehung von negativem Elektron beim Übergange in eine höhere, als Anlagerung von solchem beim Übergange in eine niedrigere Oxydationsstufe betrachten. *Dz.*

A. Werner. Über Haupt- und Nebenvalenzen und die Konstitution der Ammoniumverbindungen[1]). — Beim Gebrauch der Koordinationsformeln hat man zwei Arten von Valenzen auseinanderzuhalten, *Hauptvalenzen* (gleich den gewöhnlichen Valenzen) und *Neben-* oder *Pseudovalenzen.* Die Hauptvalenzen sind befähigt, solche Radikale (einfache oder zusammengesetzte) miteinander zu verbinden, die entweder als selbständige Ionen auftreten können oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist. Nebenvalenzen entsprechen denjenigen Affinitätswirkungen, welche solche Radikale durch atomare Bindung aneinander zu ketten vermögen, die weder als selbständige Ionen wirken, noch mit Radikalen, die als Ionen auftreten, äquivalent sein können. Durch Hauptvalenzen können verbunden werden: $-Cl$, $-Na$, $-NO_2$, $-CH_3$ usw., durch Nebenvalenzen: $-OH_2$, $-NH_3$, $-ClK$, $-CrCl_3$ usw. Die Zahl der Hauptvalenzen, die an einem Atom zur Wirkung kommen können, ist nicht unveränderlich, sondern von der Natur der sich verbindenden Elementaratome abhängig. Die Maximalvalenzzahl kann aufgefaßt werden als die Resultante der Stärkeverhältnisse der miteinander wetteifernden Bindemöglichkeiten der Atome und wird durch diese in eindeutiger Weise bestimmt. Die Verhältnisse werden dem Auftreten hoher Wertigkeitszahlen dann am günstigsten sein, wenn von den Atomen oder Radikalen, die zu einer Verb. zusammentreten, die gleichartigen sich nur schwach oder überhaupt nicht binden können. Die Maximalzahl der Nebenvalenzen kommt in der Regel auch der maximalen *Koordinationszahl* gleich. Vf. bespricht anschließend die *Konstitution der Ammoniumverbb.* und kommt zu dem Ergebnis, daß auf Grund der Nebenvalenzformel der Ammoniumsalze ein inniger Zusammenhang zwischen zahlreichen Tatsachen nachgewiesen werden kann, der auf anderer Grundlage keine einheitliche Darst. findet. *Dz.*

A. Werner. Über die Konstitution der Oxoniumsalze[2]). — Vf. bespricht die *Konstitution der Oxoniumsalze*, als deren anorganische Repräsentanten die Hydrate anzusehen sind. In jenen Verbb., in welchen der O zweiwertig wirkt, besitzt er noch eine ungesättigte Nebenvalenz, deren Absättigung in verschiedener Weise erfolgen kann. Es sind dann zwei Typen von Oxoniumverbb. zu erwarten, die den *Hydronium-* und den *Carboniumformen* entsprechen werden:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}O + H.X = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}O\ldots H.X$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}O + R'X = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}O\ldots R'.X.$$

X befindet sich am Radikal R' nicht in direkter Bindung mit dem Atom, an das der O getreten ist. Durch Ersatz von H in der ersten Gleichung

[1]) Ann. Chem. 322, 261—296. — [2]) Daselbst, S. 296—351.

durch Metall ergibt sich eine Bildungsgleichung für anorganische Oxoniumsalze: $\frac{R}{R}{>}O + Me.X = \frac{R}{R}{>}O\ldots Me.X$. Diese werden als Anlagerungsverbb. von sauerstoffhaltigem Mol. an Metallsalze, entstanden ohne Funktionsänderung der negativen Reste, in Erscheinung treten, während durch Ersatz von R durch Me in der zweiten Gleichung der Bildungsvorgang von solchen Oxoniumsalzen dargestellt wird, der mit einem Funktionswechsel negativer Reste verbunden ist. Die Konstitutionsformeln der Oxoniumsalze werden an der Hand neuen experimentellen Materials diskutiert. — Das Pyron vereinigt sich mit $PtCl_6H_2$ zu einem gut kristallisierten *Pyronchloroplatinat*, $PtCl_6H_2(C_5H_4O_2)_4$ $= \frac{OH_4C_5O}{OH_4C_5O}{>}H.PtCl_6.H{<}\frac{OC_5H_4O}{OC_5H_4O}$. Dimethylpyron liefert mit $CuCl_2$-Lsg. ein *Dimethylpyronkupferchlorid*, $Cl_2Cu.C_7H_8O_2$; ähnliche Additionsprodd. entstehen auch mit $CoCl_2$, $ZnCl_2$ und $HgCl_2$. — Auch die Harnstoffsalze sind als Oxoniumsalze aufzufassen. *Hexaharnstoffchromochlorid*, $[Cr(OCN_2H_4)_6]Cl_3 + 3H_2O$, hellgrüne Nadeln des monosymmetrischen Systems, diente als Ausgangsprod. Dargestellt wurden auch das Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrit, Cyanid, Permanganat, Chloridsulfat, Bisulfat; in W. ll. kristallisationsfähige Verbb. Bei Zusatz von NaOH und viel A. zu der konz. Lsg. des Chlorids erhält man die freie Base als amorphen, hellblauen, an der Luft beständigen, in W. unl. Niederschlag. Das *Bromid* hat die dem Chlorid entsprechende Zus. und ist ihm auch äußerlich sehr ähnlich. Das (wasserfreie) *Jodid* bildet schöne, glänzende, blaugrüne Nadeln. Das (wasserfreie) *Rhodanid* bildet grüne, glanzlose Nadeln. Aus diesem wurde das *hexarhodanatochromisaure Hexaharnstoffchrom*, $[Cr(CON_2H_4)_6].[Cr(SCN)_6]$, dargestellt; amorphes Pulver von blaßroter Farbe, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Das (wasserfreie) *Nitrit* ist dem Chlorid sehr ähnlich. Das *Cyanid* (mit $5^1/_2H_2O$) bildet dunkelgrüne Nadeln. Durch Zers. des Cyanids entsteht *hexacyanchromisaures Hexaharnstoffchrom* (gelb), $[Cr(CON_2H_4)_6]CrCy_6 + 7H_2O$; dieses ist isomer mit einer grünen Verb. mit $6H_2O$, die durch Fällen der Chloridlsg. mit der berechneten Menge Chromicyankalium gewonnen wird. Das *Permanganat*, $[Cr(CON_2H_4)_6](MnO_4)_3$, samtartiges, dunkel rotviolettes Pulver, in W. schwer l. *Chloridsulfat*, $[Cr(CON_2H_4)_6]Cl.SO_4 + 2H_2O$, feine, grünblaue Nadeln. *Bisulfat*, $[Cr(CON_2H_4)_6]H(SO_4)_2 + 3H_2O$, blaugrüne Nadeln. Das *Doppelsalz*, $[Cr(CON_2H_4)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_3 + 3H_2O$, bildet schöne, dunkelgelbe, goldglänzende Nadeln, das *Doppelsalz*, $[Cr(CON_2H_4)_6][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]_2Cl + 3H_2O$, hellgelbe Nädelchen. Das *Polysulfid* bildet einen amorphen, dunkelgrünen Niederschlag. — Ferner berichtet Vf. (mitbearbeitet von A. Gubser) über die *Isomerie des grünen und blauen Chrombromidhydrats*. Beim Übergange des grünen Hydrats in das blaue spielt sich folgender Bildungsprozeß eines Oxoniumsalzes ab: $Br(H_2O)_4CrBr_2 + 2OH_2 = Br(H_2O)_4Cr{<}\frac{OH_2Br}{OH_2Br}$. Gleich dem Chromchloridhydrat gibt auch das grüne Chrombromidhydrat beim Eintragen in eine gesättigte, warme Lsg. von Tetranitritodiaminkobaltammonium ein grünes, sich mit der Zeit zers. Doppelsalz, das *tetranitritodiaminkobaltosaure Dibromtetraquobrom*, $[Br_2Cr(OH_2)_4].[(O_2N)_4Co(NH_3)_2] + 2aq.$, und mit

Rb-Bromid ein rotes (bräunlich violettes) *Doppelsalz*, $\left[Cr \frac{Br_5}{OH_2}\right] Rb_2$. — Vf. hat die Salzbildung von Pseudoxoniumbasen studiert und dabei festgestellt, daß es zweierlei Oxoniumsalze gibt. — In den *Dinaphtoxanthooxoniumsalzen* hat Vf. Verbb. aufgefunden, welche sich gegen $NaHSO_3$ wie quaternäre Ammoniumbasen verhalten, d. h. in farblose Sulfosäuren übergehen. Diese Salze entstehen durch Oxydation des *Chloral-β-dinaphtylenoxyds* mittels Braunstein und HCl; es entsteht dabei das *Oxoniumchlorid*, $C_{42}H_{24}O_2Cl_2 + HCl + 4$ aq., kleine, rote, durch starke, grüne Oberflächenfarbe ausgezeichnete Kristalle. Mit Methylalkohol und A. entstehen *Alkoholate*, die durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in *Dinaphtoxanthylen*, $C_{42}H_{24}O_3$, übergehen; kleine, weiße Nädelchen, die sich an der Luft rosa färben und unter der Einw. von Halogen oder salpetriger Säure in Oxoniumsalze übergehen. Durch Einw. von $NaHSO_3$-Lsg. auf Oxoniumchlorid entsteht das Na-Salz der *Didinaphtoxanthyldisulfosäure*, lange, weiße Nadeln oder dünne, monokline Tafeln. Bei Zusatz einer konz. KNO_2-Lsg. zu der wäss. Lsg. des Na-Salzes entsteht das schwer l. K-Salz; kleine Kristallblätter mit Perlmutterglanz. Durch Erhitzen der Kristalle auf 100° werden sie kupferrot; durch Umkristallisieren aus w. W. oder durch Berührung mit $KHSO_3$-Lsg. werden sie wieder farblos. Das *K-Salz* hat die Zus. $C_{42}H_{24}S_2O_8K_2 + 10H_2O$. *Dz.*

P. Pfeiffer. Die Halogenosalze [1]). — Im Anschluß an die von Werner [2]) gegebene, systematische Besprechung der Chlorosalze wird derselbe Versuch für die *Bromo-* und *Jodosalze* durchgeführt. An der Hand einer eingehenden Charakteristik wird dargelegt, wie sich dieselben den *Chlorosalzen* vollständig an die Seite stellen; die Lücken im System der letzteren werden ausgefüllt. Es wird auf die enge Beziehung zu den Sauerstoff-(oxo)-salzen hingewiesen; diese Körper sind sämtlich als Glieder ein und derselben großen Verbindungsklasse aufzufassen, und es müssen ihnen daher analoge Konstitutionsformeln zuerteilt werden. Schließlich wird eine systematische Übersicht der wichtigsten bisher bekannten Brom- und Joddoppelsalze nebst einer vollständigen Literaturübersicht gegeben. *Dz.*

P. N. Evans. Doppelsalze in Lösung [3]). — Infolge der Gesetze des elektrolytischen Gleichgewichtes wird im allgemeinen eine gesättigte Salzlsg. durch eine konz. Lsg. eines anderen Elektrolyten mit einem gleichen Ion teilweise gefällt. So wird NaCl-Lsg. durch HCl gefällt, ebenso KCl durch HCl, NaCl oder K_2SO_4; $CuSO_4 . 5H_2O$ durch $CuCl_2 . 2H_2O$ oder H_2SO_4; $CaSO_4 . 2H_2O$ durch H_2SO_4, K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ usw. In manchen Fällen bleibt aber der erwartete Niederschlag aus, z. B. bei $PbCl_2$ (gesättigt) und $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4 und H_2SO_4, $CaSO_4$ und Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$. Vf. führt dies auf die Bildung von Doppelsalzen zurück. In fester Form scheiden sich diese erst aus, wenn ihre mol. Löslichkeit geringer ist als die ihrer Bestandteile. Diese Unterschiede der *Löslichkeit* hat Vf. bei *12 Doppelsalzen* festgestellt. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 191—234. — [2]) Daselbst **19**, 158; JB. f. 1899, S. 302. — [3]) Chem. News **86**, 4—5.

Th. Fischer und A. Cuntze. Cadmium-, Zink- und Wismutkobalticyanid[1]). — *Kobalticyancadmium.* Beim Kochen einer verd. Lsg. von $CdCl_2$ mit einer unzureichenden Menge von Kobalticyankalium erhält man $2Cd_3Co_2(CN)_{12} + 15H_2O$ als weißes, amorphes Pulver; beim Trocknen im Vakuum über konz. H_2SO_4 entsteht $Cd_3Co_2(CN)_{12} + 5H_2O$. Das Salz wird von konz. H_2SO_4 zers., in konz. HCl löst es sich auf und fällt aus der Lsg. unverändert aus; bei längerem Erhitzen mit HCl erfolgt Zers. Das Salz ist l. in NH_3 und NH_4Cl. *Kobalticyanzink*, in lufttrockenem Zustande $Zn_3Co_2(CN)_{12} + 12H_2O$, amorphes, weißes Pulver; Darst. und Eigenschaften entsprechen der Cd-Verb.; es löst sich auch in Alkalilaugen. *Kobalticyanwismut*, $BiCo(CN)_6 + 5H_2O$, aus salpetersaurem Wismut dargestellt, von schwach grünlicher Färbung. *Alkalidoppelsalze des Kobaltcyancadmiums und Kobaltcyanzinks*, durch Erhitzen der Salze mit konz. Lsgg. von Kobaltcyanalkalien auf 160° dargestellt. *Kobalticyancadmiumkalium*, $CdKCo(CN)_6 + H_2O$, sehr kleine, sargdeckelähnliche Kristalle. *Kobalticyancadmiumnatrium*, $CdNaCo(CN)_6 + H_2O$, kleine, quadratische Blättchen. *Kobalticyanzinkkalium*, $ZnKCo(CN)_6 + 3H_2O$, kleine quadratische Blättchen. *Kobalticyanzinknatrium*, $ZnNaCo(CN)_6 + H_2O$, kleine quadratische Täfelchen. *Ammoniakverbindungen des Kobalticyancadmiums und Kobalticyanzinks* wurden durch Lösen von Kobalticyancadmium oder -zink in NH_3, Fällung durch A. oder Verdunsten der Lsg. erhalten. Dargestellt wurden: $Cd_3Co_2(CN)_{12}.4NH_3 + 2H_2O$, schwach gelblich; $Cd_3Co_2(CN)_{12}.9NH_3 + 2H_2O$, große, wasserklare Kristalle; $Cd_3Co_2(CN)_{12}.7NH_3$, weißes Pulver; $Cd_3Co_2(CN)_{12}.5NH_3 + 3H_2O$, weißes Pulver oder gelbgrüne Nadeln; $Zn_3Co_2(CN)_{12}.10NH_3 + 9H_2O$, weiße, verfilzte Masse; $Zn_3Co_2(CN)_{12}.6NH_3 + H_2O$; $Zn_3Co_2(CN)_{12}.6NH_3 + 5H_2O$; $Zn_3Co_2(CN)_{12}$ $5NH_3$; $Zn_3Co_2(CN)_{12}.6NH_3 + 3H_2O$, gelbgrünes Pulver. Diese Verbb. werden durch W. unter Abspaltung von NH_3 zers. *Dz.*

Fritz Reitzenstein. Über einige Pyridinverbindungen von Metallsalzen organischer Säuren[2]). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit[3]) über die *Ammoniakpyridinsalze* und *Hydrate* bivalenter Metalle wird über einige neue Verbb. berichtet. *Kobaltacetatpyridin*, $Co(C_2H_3O_2)_2 . 2Pyr$, durch Kochen von wasserhaltigem, essigsauren Co mit überschüssigem Pyridin dargestellt; rotbraunes Prod., schm. bei 112 bis 114° zu einer dunkelblauen Fl. In kaltem W. entsteht eine braungelbe, trübe Lsg.; l. in kaltem, absoluten A. mit himbeerroter Farbe, ebenso in Chlf. *Monochloressigsaures Kobaltpyridin*, $Co(CH_2Cl.CO_2)_2.4Pyr$. Der aus Monochloressigsäure und $CoCO_3$ erhaltene rote Sirup bildet nach dem Trocknen bei 100° ein Dihydrat. Beim Kochen des Sirups mit überschüssigem Pyridin erhält man aus der filtrierten Lsg. große, rote Kristalle der wasserfreien Verb. Beim Stehenlassen der Verb. über konz. H_2SO_4 entsteht eine lilafarbene Tripyridinverb., bei mehrwöchentlichem Stehen an der Luft entspricht die Verb. der Zus. $Co(CH_2Cl.CO_2).2^1/_2Pyr.1^1/_2H_2O$. — *Dichloressigsaures Kobaltpyridin*, $Co(CCl_2HCO_2).5Pyr.(?)$, hellrote Kristalle, die bei 151° zu einer blauvioletten Fl. schm. — *Trichloressigsaures Kobalt*, $Co(CCl_3.CO_2)_2.4H_2O$, himbeerroter, kristallisierter

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 872—873. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 298—318. — [3]) Daselbst **18**, 151, 253; JB. f. 1898, S. 253.

Körper mit einem Geruch nach frischem Obst, l. in absolutem Ä. *Trichloressigsaures Kobaltpyridin*, $Co(CCl_3 . CO_2)_2 . 4$ Pyr., karmoisinrotes Kristallpulver, in kaltem W. sehr wl., beim Erwärmen l. unter Pyridinverlust; die trockene Verb. löst sich in CNK-Lsg. mit gelber Farbe. Beim Erhitzen auf 100° entsteht das *Monopyridinprod.*, beim Aufbewahren desselben in einer Pyridinatmosphäre das *Hexapyridinprod.* — *Kobaltrhodanidpyridin*, $Co(CNS)_2 . 4$ Pyr., granatrote Kristalle, in kaltem verd. NH_3 l. mit gelber Farbe. — *Nickelacetatpyridin*, $Ni(C_2H_3O_2)_2 . 2$ Pyr., hellblaue (zart grünstichige) Kristalle, die bei 145 bis 147° zu einer hellgrünen Fl. schm. — *Monochloressigsaures Nickelpyridin*, $Ni(CH_2Cl . CO_2)_2 . 6$ Pyr. (?), wurde analog dem entsprechenden Co-Salz gewonnen; blaugrüne Kristalle. Aus der Lsg. derselben erhält man blaugrüne Kristalle der *Verb.* $Ni(CH_2Cl . CO_2)_2 . 4$ Pyr. Beim Erhitzen mit absolutem A. entsteht gelbes *Monopyridinprod.* — *Trichloressigsaures Nickelpyridin*, $Ni(CCl_3CO_2)_2 . 4$ Pyr., himmelblaues Prod., das beim Stehen über Pyridin 2 Moll. Pyridin aufnimmt, beim Erhitzen auf 100° 3 Moll. Pyridin verliert. — *Ferrolactatpyridin*, $Fe(C_3H_5O_3)_2 . 2$ Pyr., gelbes Pulver; wasserfreies Ferrolactat wird von Pyridin nicht angegriffen. — *Zinkacetatpyridin* enthält, frisch bereitet und über H_2SO_4 getrocknet, 4 Moll. Pyridin, nach anhaltendem Stehen über H_2SO_4 1 Mol. Pyridin. Mit wasserfreiem Zinkacetat resultierte die *Verb.* $Zn(C_2H_3O_2)_2 . 2$ Pyr. — *Zinklactatpyridin*, $Zn(C_3H_5O_3)_2 . 2$ Pyr. — *Cadmiumacetatpyridin*, $Cd(C_2H_3O_2)_2 . 3$ Pyr., weiße Kristalle, die bei 100° das Pyridin verlieren. — *Monochloressigsaures Cadmiumpyridin*, $Cd(CH_2ClCO_2)_2 . 3$ Pyr., feine, verfilzte Nadeln. *Trichloressigsaures Cadmiumpyridin* konnte nicht als einheitliche Verb. erhalten werden. — Bei der Einw. von Pyridin auf Mercurimonochloracetat wurden Prodd. wechselnder Zus. erhalten. *Dz.*

Alkalimetalle. Allgemeines.

M. Le Blanc und J. Brode. Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali[1]. — Die Ergebnisse der sehr umfangreichen Arbeit sind von den Vffn. in folgenden Schlußsätzen zusammengefaßt: 1. Wasserhaltige Natronschmelzen zeigen zwei Zersetzungswerte: 1,3 und 2,2 Volt. In wasserfreien Schmelzen verschwindet der untere Zersetzungswert. 2. Durch quantitatives Messen der bei der Elektrolyse mit verschiedenen Spannungen entwickelten Gase ist festgestellt, daß beiden Zersetzungswerten eine „reelle Bedeutung“ zukommt. Bei 1,3 Volt tritt H- und O-, bei 2,2 Volt Na- und O-Abscheidung ein. Die Stromausbeuten an O sind niemals quantitativ, sie wachsen mit steigender Stromdichte. Die H-Entw. ist, solange kein freies Na zugegen ist, unterhalb 2,2 Volt quantitativ. In wasserfreier Natronschmelze tritt oberhalb 2,2 Volt nur Abscheidung von Na (nicht von einem Natriumwasserstoff) ein. *Daraus folgt mit Sicherheit, daß reine Ätznatronschmelzen keine $H^{\cdot}$-Ionen und demnach auch keine O''-Ionen, sondern nur $Na^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen enthalten.* 3. Ätznatronschmelzen setzen sich ziemlich rasch mit dem Dampfdruck der sie umgebenden Luft ins

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 697—707, 717—729.

Gleichgewicht und zeigen unter gewöhnlichen Verhältnissen noch einen merklichen Wassergehalt. Entwässerte Schmelzen sind dementsprechend stark hygroskopisch. 4. In Natronschmelzen, welche mit freiem Na versetzt sind, wird bei der Elektrolyse (mit hoher Stromdichte) an der Anode neben O auch H erhalten. Es ist dadurch der *direkte* Nachweis der Wasserbildung an der Anode, die nur durch Entladung von Hydroxylionen erklärt werden kann, erbracht. 5. Die Erscheinungen, welche bei der elektrolytischen Na-Gewinnung nach dem Castner-Prozeß im Großbetrieb auftreten, sind erörtert und aufgeklärt. Auf die Möglichkeit, dieses Verfahren zu verbessern, ist hingewiesen. *Tl.*

M. Le Blanc und J. Brode. Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali[1]. — II. Mitteilung: Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali. (Vgl. das vorstehende Ref.) Wasserhaltige Ätzkalischmelzen zeigen ebenfalls zwei Zersetzungswerte: 1,2 und 2,1 Volt, dabei ist es auffällig, daß stark wasserhaltige Schmelzen nur den Wert 1,2, wenig wasserhaltige Schmelzen nur den Wert 2,1 zeigen. Die H-Entw. ist niemals quantitativ, was auf das Vorhandensein von Superoxyd hindeutet, ebenso wie die geringe O-Entw. an der Anode gegenüber der Natronschmelze. Ätzkalischmelze ist ein viel besserer Sauerstoffüberträger als Ätznatronschmelze, der Luftsauerstoff scheint mit der Schmelze zunächst Superoxyd zu bilden, dieses gibt den O dann sehr schnell weiter. — Es gelingt nicht, nach dem Castnerschen Verfahren metallisches K zu gewinnen; man erhält es aber, wenn man z. B. festes Ätzkali unter Paraffinöl elektrolysiert. *Tl.*

Richard Lorenz. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron[2]. — Nach Sacher[3] erhält man bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron mit einer großen und einer kleinen Elektrode einen anodischen Zersetzungswert 1,31 Volt und den kathodischen 2,06 Volt. Daraus berechneten Le Blanc und Brode, daß die Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons 3,37 sein müsse, während der wirkliche Wert 2,20 ist, also müsse Sacher übersehen haben, daß die große Elektrode in beiden Fällen ein verschiedenes Potential besitze, was der Vf. bestreitet (vgl. die vorstehenden Referate). *Tl.*

M. Le Blanc und J. Brode. Über die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron. Eine Entgegnung an Herrn R. Lorenz[4]. — Die Berichtigung der Sacherschen Angaben war notwendig; denn entweder waren seine Schlüsse falsch, oder er hat sich falsch ausgedrückt (vgl. die vorstehenden Referate). *Tl.*

André Brochet und Georges Ranson in Paris. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 133186][5]. — Man verwendet als Kathodenflüssigkeit eine wäss. *Alkalichloridlsg.* und als Anodenflüssigkeit eine wenigstens 130 g *Alkalisulfid* im Liter enthaltende Alkalichloridlsg. *Gthr.*

Kurt Arndt. Über die Titration von freiem Alkali bei Gegenwart von Nitriten[6]. — Methylorange ist hierzu nicht anwendbar, da die

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 817—822. — [2]) Daselbst, S. 873—874. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 28, 457. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 939—940. — [5]) Patentbl. 23, 1272. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 359—362.

beim Zusatz von $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 zu Nitritlsgg. freiwerdende N_2O_3 den Indicator nicht rötet. Lackmus eignet sich besser als Indicator, hierbei ist der Farbenumschlag in blaurot schon durch 0,1 bis 0,2 ccm $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 erkennbar; den bei Lackmustitrationen stets störenden Einfluß von CO_2, bzw. von Carbonaten, verhindert man durch vorhergehende Ausfällung der CO_2 mittels $BaCl_2$ und Filtration, dabei muß aber mit HCl und nicht mit H_2SO_4 titriert werden, weil sonst das ausfallende $BaSO_4$ den Lackmusfarbstoff mit niederreißt. Noch besser eignet sich Aurin (Rosolsäure, Corallin), welches trotz seiner geringen Löslichkeit in wäss. Lsg. angewendet werden muß, weil N_2O_3 auf A. einwirkt; auch hierbei ist die CO_2 vorher zu entfernen. Eine von Kahlbaum bezogene Lsg. von Ammoniumnitrit ergab in 3 Versuchen einen Verbrauch von 8,4 ccm, 8,55 ccm und 8,5 ccm, im Mittel also von 8,5 ccm $^1/_{10}$ n-HCl, was einem Gehalt von 1,445 g freiem NH_3 im Liter entsprach. *Tl.*

B. North und W. C. Lee. Über die Bestimmung von Alkalihydrat oder -dicarbonat bei Gegenwart von Monocarbonat [1]. — Unter Anwendung zunächst von Phenolphtaleïn, dann von Methylorange als Indicator gelingt es nach Thompson, Alkalihydrat und Alkalicarbonat in derselben Lsg. durch Titration mit n-HCl zu bestimmen. Es werden dabei zuerst die Menge des Hydrats und die Hälfte des Carbonats, nachher die andere Hälfte des Carbonats gefunden. Die Vff. haben diese Methode nachgeprüft und empfehlen auf Grund ihrer sehr umfangreichen Versuche zur Analyse von Sodaaschen folgendes Verfahren: 5 oder 10 g der Probe werden in destilliertem W. zu 250 ccm gelöst, 50 ccm davon mit Phenolphtaleïn versetzt und mit n-Säure titriert, wobei die Ausflußspitze der Bürette in die Fl. eintauchen muß. Dann fügt man Methylorange hinzu und titriert weiter. Ist die zuerst (Phenolphtaleïn) verbrauchte Menge von n-Säure größer als die später (Methylorange) verbrauchte, so ist neben Carbonat auch Hydrat zugegen; ist das Verhältnis umgekehrt, so ist Dicarbonat vorhanden. Die Berechnung erfolgt wie üblich. Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch Glühen der Probe bis zu konstantem Gewicht bestimmt. In Ggw. von Dicarbonat beträgt der Feuchtigkeitsgehalt von 10 g Natronasche

$$= \left(\text{Glühverlust} - \frac{0{,}37 \text{ Proz. Dicarbonat}}{10}\right) \cdot 10.$$ *Tl.*

Josiah Wyckliffe Kynaston in Liverpool. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. [D. R.-P. Nr. 126317] [2]. — Neben den Anoden sind horizontale Platten übereinander angeordnet, die, wie der Boden der Zelle, eine dünne *Hg*-Schicht tragen. Die Anoden sind dadurch von einer Kathode mit sehr großer Oberfläche umgeben. *Gthr.*

F. Glaser. Über elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilber-Prozeß [3]. — Bei dem Solvay-Kellnerschen Verfahren wird das bei der Elektrolyse gebildete Amalgam durch einen beständig durch den App. zirkulierenden Quecksilberstrom so hinweggeführt, daß auf der einen Seite des App. das

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 322—325; Ref. Chem. Centr. 73, I, 950. — [2]) Patentbl. 23, 3. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 552—558.

reine Hg eintritt und auf der anderen Seite mit Amalgam beladen wieder austritt, um in den Amalgamzersetzungsapp. zu gelangen und von diesem aus neu in den Prozeß einzutreten. Um die Amalgambildung genauer untersuchen zu können, hat der Vf. nach diesem Prinzip einen Laboratoriumsapp. zusammengestellt, der durch eine Zeichnung erläutert ist. Die Elektrizitätskonstante des Elementes: Kaliumamalgam—KCl—Cl entspricht der Spannung von 3,14 Volt; dies ist auch die Zersetzungsspannung der KCl-Lsg. unter den hier vorliegenden Bedingungen, und zwar steigt diese bei zunehmender Sättigung der Fl. mit Cl um 0,4 Volt. In der Praxis, wo mit Stromdichten von 0,08 bis 0,5 Amp./qcm gearbeitet wird, ist die Badspannung 5 Volt und höher. Die Ausbeuten lassen sich durch Arbeiten bei höherer Temperatur stark erhöhen, doch leidet darunter der App. sehr. Die Hauptresultate faßt der Vf. folgendermaßen zusammen: 1. Die Stromverluste sind zum größten Teil auf die depolarisierende Wirkung des Cl auf das Alkaliamalgam zurückzuführen. Stromverluste infolge Zers. des W. sind von untergeordneter Bedeutung. 2. Gute Ausbeuten sind nur bei hohen Stromdichten zu erzielen; arbeitet man jedoch mit eigens dazu hergestellten Diaphragmen, so wird die Ausbeute auch bei niedrigen Stromdichten gut. *Tl.*

J. H. James und J. C. Ritchey. In einem elektrolytischen Alkaliwerke erforderliche Analysen [1]). — Die Vff. beschreiben die Analysen (und Modifikationen von bisher üblichen Methoden), welche in einem elektrolytischen Alkaliwerke zur Kontrolle der Rohmaterialien, des Betriebes und der Fertigprodd. erforderlich sind. *Tl.*

F. Foerster und Erich Müller. Über die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und -chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten [2]). — Nachdem durch einen Zusatz von Chromat zum Elektrolyten, wie Imhoff und E. Müller unabhängig voneinander gezeigt haben, die kathodischen Störungen unter Erhöhung der Stromausbeute beseitigt werden, ist es der Zweck dieser Arbeit, nun auch die durch die anodische O-Entw. bedingten Stromverluste auf ihr Mindestmaß herabzusetzen. Dies wurde erreicht durch Anwendung platinierter Platinanoden, wobei die Verwendung von schwarz platinierten Anoden noch den besonderen Vorteil bietet, daß, wie schon Lorenz und Wehrlin gezeigt haben, dadurch die Klemmenspannung an der Anode um 0,6, an der Kathode um 0,4 Volt herabgemindert wird. „Elektrolysiert man nun eine mit Kaliumbichromat versetzte neutrale Alkalichloridlsg. bei niedriger Temperatur zwischen platinierten Elektroden, so sind damit die für die Hypochloritbildung günstigsten Bedingungen gegeben.“ Es gelingt so, Laugen darzustellen mit 38,5 g bleichendem Cl im Liter bei einer Stromausbeute von 87 Proz., dabei sinkt der Energieverbrauch auf 13,5 Wattstunden für 1 g Hypochloritsauerstoff, während der theoretische Wattstundenverbrauch 7,2 beträgt. Die Frage nach einer brauchbaren Platinierung der Elektroden ist indessen technisch noch ungelöst, weil bei hohen Stromdichten an der Anode nicht unerhebliche Mengen Platinschwarz abgerissen werden, während die Badspannung langsam steigt. Da aber auch an platinierten Elektroden

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 467—475. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 8—17.

bei hoher Hypochloritkonz. Chloratbildung stattfindet, so ist der ersteren eine Grenze gezogen, welche bei einem Gehalt von 38,5 g bleichendem Cl im Liter bald erreicht sein dürfte. Eine weitere Reihe von Versuchen, um die anodische O-Entw. bei der Darst. von Chlorat zu vermindern, führte zu einer Stromausbeute von 90 Proz., gegenüber früher nur 70 Proz., wenn man nämlich eine neutrale Alkalichloridlsg. elektrolysiert und noch, ehe der unter den obwaltenden Versuchsbedingungen erhältliche Höchstwert in der Hypochloritkonz. erreicht ist, eine dem entstandenen Hypochlorit knapp oder höchstens genau äquivalente Menge HCl hinzufügt. Bei Verwendung von platinierten Elektroden sind die Ausbeuten noch günstiger; wird außerdem noch Chromatzusatz angewendet, so braucht man für 1 g Chloratsauerstoff 12,5 Wattstunden, was dem theoretischen Werte von 7,4 ziemlich nahe kommt. Dieses Ergebnis, welches mit einer Stromdichte von 1170 Amp./qm erhalten wurde, dürfte sich bei geringeren Stromdichten erheblich verbessern. *Tl.*

Henri Moissan. Synthese der wasserfreien Alkali- und Erdalkalihydrosulfite [1]). — Flüssiges SO_2 reagiert bei — 74° nicht oder kaum auf Kaliumhydrür, KH, bei — 40° dagegen unter Explosion mit Flamme. Gasförmiges SO_2 reagiert mit KH bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und Bildung eines Gemisches von Hydrosulfit, Sulfat und Sulfid. Die Bildung der beiden letzteren kann man verhindern, wenn man die Einw. des SO_2 auf das KH bei vermindertem Druck vor sich gehen läßt, oder wenn das SO_2 mit dem gleichen Vol. H verdünnt wird. Man erhält so nach 50 bis 60 Stunden ein weißes Salz, welches, in wenig O-freiem W. gelöst, beim Verdunsten desselben unter Luftabschluß in feinen durchsichtigen Nadeln zurückbleibt. Die Analyse charakterisierte es als *Kaliumhydrosulfit* von der Zus. $K_2S_2O_4$, womit die Richtigkeit der Bernthsenschen Formel erwiesen ist. Die Bildung erfolgt nach: $2KH + 2SO_2 = K_2S_2O_4 + H_2$. *Natriumhydrosulfit*, $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$, Prismen oder Nadelbüschel; die Einw. von SO_2 auf NaH ist heftiger als auf KH. *Lithiumhydrosulfit*; die Einw. von SO_2 auf LiH ist sehr langsam, sie muß durch Erwärmen unterstützt werden, doch tritt bei 50° bereits Sulfidbildung ein. *Calciumhydrosulfit* und *Strontiumhydrosulfit* entstehen durch Einw. von SO_2 auf die Hydrüre zunächst unter vermindertem, später aber erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur; sie sind in W. l., haben stark red. Eigenschaften. *Tl.*

Charles B. Davis. Eine neue Form des Alkalimeters [2]). — Der App. hat die Form eines Erlenmeyerschen Kolbens, der in der halben Höhe in 2 Teile geteilt ist, die durch Schliff miteinander verbunden werden können. Der obere Teil ist durch eine senkrechte Scheidewand in 2 Teile geteilt, welche beide im Kolbenhals durch je einen Glasstöpsel verschlossen werden können. Der eine Teil der oberen Hälfte dient zum Waschen der im unteren Kolbenteil entwickelten Gase und ist mit diesem durch 2 Kapillarheber verbunden. Die andere Hälfte des oberen Teiles dient zur Aufnahme der Rk.-Säure. Bei der Bestimmung der Alkalicarbonate ist ein Erwärmen nach Beendigung der Rk. unnötig, bei den Erdalkalien genügt ein solches auf 55°. Im App. zurück-

---

[1]) Compt. rend. 135, 647—654. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 391—392.

bleibende CO_2 wird durch Hindurchleiten von 0,5 Liter CO_2-freier Luft vor der Wägung ausgetrieben. *B.*

Carl Reim in Odessa. Verfahren zur Herstellung von trockenem, in Wasser leicht löslichem Alkalisilikat aus Alkalisilikat-Lösungen. [D. R.-P. Nr. 126794] [1]). — Man verdampft eine in Tropfen, Strahlen oder Schichten verteilte *Alkalisilikatlsg.* nur so lange, bis die Teile aus dem flüssigen in den festen Zustand übergegangen sind. Hierbei wird ein Prod. erhalten, das selbst in kaltem Wasser l. ist. *Gthr.*

Dr. Johann Nic. Zeitler in München. Verfahren, um alkalihaltiges Wasserglas für Anstrichzwecke geeignet zu machen. [D. R.-P. Nr. 131542] [2]). — Zur Absättigung des freien Alkalis wird in die *Wasserglaslsg.* CO_2 eingeleitet. *Gthr.*

Lithium. Natrium.

Samuel A. Tucker. Notiz über die Darstellung von metallischem Lithium [3]). — Ein gewöhnlicher Porzellantiegel von etwa 2 Zoll Durchmesser und $1^3/_4$ Zoll Höhe wird mit einer fast bis auf den Boden reichenden Asbestscheidewand versehen. Vorher getrocknetes $LiCl$ wird in dem Tiegel geschmolzen und während der Elektrolyse durch einen Bunsenbrenner flüssig erhalten. Als Anode dient ein Kohlenstab, welcher auf der einen Seite der Asbestwand in das geschmolzene $LiCl$ eintaucht, als Kathode ein mit einer Öse versehener Eisendraht auf der anderen Seite der Asbestwand. Mit einem Strom von 5 bis 7 Amp. und 100 Volt erhält man in der Öse nach wenigen Minuten eine Kugel von metallischem Li, welche noch flüssig in ein Gefäß mit Cerosin gebracht wird. *Tl.*

August Hagenbach. Über das Lithiumspektrum [4]). — Während alle anderen Alkalimetalle im Spektrum Doppellinien zeigen, sind solche bisher beim Li noch nicht beobachtet worden. Nach dem Gesetz von Kayser und Runge [5]) ist nun die Größe der Entfernung dieser Doppellinien abhängig von der Größe des Atomgewichts des betreffenden Elements, und aus diesem Grunde ist von vornherein der Abstand der beiden eventuellen Li-Linien sehr klein zu erwarten, entsprechend dem Atomgewicht von 7,03. Tatsächlich fand der Vf., daß auch beim Li zur Linie 4603 eine Doppellinie auftritt, deren Wellenlängendifferenz von der ersten 1,04 A.-E. beträgt. Diese zweite Linie konnte nur umgekehrt erhalten werden und scheint bei schwacher Erregung überhaupt nicht sichtbar zu sein. Ferner wurde eine neue unscharfe Li-Linie gefunden. *Tl.*

W. J. Schieffelin und W. R. Lamar. Die Bestimmung von Lithium im Lepidolit [6]). — Der Lepidolit wird nach der Methode von J. Lawrence Smith aufgeschlossen, wonach die Alkalien als Chloride erhalten werden, ohne daß eine Fällung von Al und Ba erforderlich ist. Die Lsg. der Chloride wird zur Trockne gedampft und NH_4Cl durch vorsichtiges Erhitzen verjagt. Man nimmt den Rückstand mit 10 ccm

---

[1]) Patentbl. 23, 3. — [2]) Daselbst, S. 974. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1024—1025. — [4]) Ann. Phys. [4] 9, 729—741. — [5]) Berl. Akad. Ber. 1890, S. 550; vgl. JB. f. 1890, S. 398. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 392—395.

heißem, mit 1 Tropfen HCl angesäuertem W. auf, fällt noch vorhandenes Ca nach Zusatz von NH_3 durch 1 bis 2 Tropfen Ammoniumoxalat, filtriert in einen dünnwandigen Erlenmeyerkolben von etwa 85 ccm Inhalt und dampft bis zu beginnender Kristallisation im Luftbade ein. Man löst nochmals mit 5 bis 10 Tropfen W. und 1 bis 2 Tropfen HCl, setzt 15 ccm Amylalkohol hinzu, erhitzt den Kolben auf Asbest in geeigneter Weise zum Sieden, bis alles W. und die Hälfte des Amylalkohols verdampft ist, filtriert die Restfl. nach dem Erkalten in eine gewogene Platinschale und wäscht mit 20 ccm Amylalkohol nach. Derselbe wird im Luftbade bei nicht über 125° vollständig verdampft, dann setzt man 0,5 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, raucht den Überschuß davon über kleiner Flamme ab, schm. das Lithiumsulfat 1 Min. lang, läßt die gut bedeckte Schale abkühlen und wägt sie. Für je 10 ccm Amylalkohol (ausschließlich der Waschfl.) sind 0,0011 g in Abzug zu bringen. Rubidium- und Cäsiumchlorid sind praktisch in Amylalkohol unl. *Tl.*

P. Lebeau. Über die elektrolytische Darstellung des Lithiumantimonids und einiger Legierungen dieses Metalles [1]). — Wegen der Heftigkeit der Rk., welche bei der Einw. von metallischem Li auf gepulvertes Sb schon bei schwachem Erhitzen unter Feuererscheinung und teilweiser Verflüchtigung der Masse stattfindet, gelingt es nicht, auf diesem Wege eine definierte Verb. zu erhalten. Das Verfahren, welches der Vf. früher [2]) zur Darst. von Alkaliarseniden und -antimoniden eingeschlagen hat, ist hier wegen der Kostspieligkeit des Li nicht zu empfehlen. Dagegen erhält man durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von gleichen Teilen KCl und LiCl unter Anwendung einer Antimonkathode und 15 Amp. Stromstärke nach dem Abkühlen eine dunkelgraue Kristallmasse von *Lithiumantimonid*, Li_3Sb, wird durch W. leicht unter H-Entw. zers. Das Antimonid hat einen höheren Smp. als seine Komponenten. Dieses Verfahren eignet sich vorzüglich zur Darst. noch anderer Lithiumlegierungen. *Tl.*

P. Lebeau. Über eine neue Darstellung und die Eigenschaften des Lithiumantimonids [3]). — Antimonpulver, in flüssiges NH_3 gebracht, behält seinen Glanz, und die Fl. bleibt völlig farblos. Bringt man aber dazu ein Stückchen metallisches Li, so entsteht durch gebildetes Lithiumammonium eine blaue Färbung, welche durch Umschwenken wieder verschwindet, und gleichzeitig verwandelt sich das Sb in ein graues Prod. der Zus. Li_3Sb. Diese Verb., welche man erhält, wenn sowohl mit überschüssigem Sb als auch mit überschüssigem Li gearbeitet wird, ist identisch mit dem vom Vf. auf elektrolytischem Wege erhaltenen *Lithiumantimonid* (vgl. vorstehendes Referat), bildet ein graubraunes, anscheinend nicht kristallinisches Pulver, ist viel feiner verteilt als das kristallinische Antimonid und wird deshalb auch viel leichter angegriffen als dieses, während es ihm sonst gleicht. Der Körper ritzt Kalk-, nicht aber Flußspat, $D.^{17}$ annähernd 3,2, Smp. etwas über 950°, wird unter Feuererscheinung durch Fe, Cl, Br und J schon unter 100° zers., brennt in Luft entzündet weiter, in O mit schöner violetter Flamme, schm. und

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 254—256; Compt. rend. 134, 231—233. — [2]) Compt. rend. 130, 502 und Bull. soc. chim. [3] 23, 250; vgl. JB. f. 1900, S. 368. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 256—260; Compt. rend. 134, 284—286.

verflüchtigt sich teilweise dabei. Die Vereinigung mit S erfolgt bei dem Smp. desselben unter Feuererscheinung — ebenso die mit Se und Te — zu leicht schmelzbaren, in W. l. Rk.-Prodd., deren Lsgg. die Rkk. der Sulfantimoniate zeigen. Mit metallischem As im H-Strom erhitzt, entsteht Lithiumarsenid, welches mit W. Arsenwasserstoff entwickelt. Die Bildungswärme des Antimonids ist also geringer als die des Arsenids. Durch C wird es leichter als das Arsenid zers., weshalb man beim Versuch seiner Darst. im elektrischen Ofen meist Gemische von C, Lithiumcarbid und Sb erhält. Das Antimonid verbindet sich mit den meisten Metallen, dagegen scheint es sich in Sn und Pb unverändert zu lösen. Mit Stickstoffoxyden und SO_2 reagiert es unter Feuererscheinung; dem NH_3 entzieht es bei Rotglut den N unter H-Entw. In flüssigem NH_3 löst es sich mit dunkel rotbrauner Farbe; die Lsg. hinterläßt beim Verdunsten einen grauen Körper der Zus. $Li_3Sb.H_3N$. Durch W. wird es unter H-Entw. zers., und Sb bleibt zurück. Mit verd. H_2SO_4 und HCl liefert es ein Gas, welches etwas Antimonwasserstoff enthält. Es ist ein starkes Reduktionsmittel und red. die meisten Chloride, Sulfide und Oxyde. Mit Kaliumpermanganat verrieben, explodiert es lebhaft. *Tl.*

H. Moissan. Zum Studium des Lithiumsilicids [1]). — Die Rk. zwischen amorphem oder kristallisiertem Si mit K oder Na beim Sdp. des Metalles eignet sich nicht zur Darst. von Siliciden des K und Na, die dem von Moissan und Smiles [2]) erhaltenen flüssigen Siliciumhydrür, Si_2H_6, entsprechen. Dagegen gelingt die Darst. des entsprechenden Lithiumsilicids, Si_2Li_6, folgendermaßen: Nach dem Verfahren von Vigouroux [3]) dargestelltes zerriebenes Si wird mit überschüssigem Li im Vakuum, welches während der ganzen Versuchsdauer aufrecht zu erhalten ist, langsam in 2 bis 3 Stdn. zur dunkeln Rotglut erhitzt. Die Rk. verläuft dabei sehr ruhig, und das überschüssige Li wird durch weiteres Erhitzen auf 400 bis 500° abdestilliert. Das *Lithiumsilicid*, Si_2Li_6, bildet kleine, dunkel indigoblaue, glänzende Kristalle, D. etwa 1,12, sehr hygroskopisch, im Vakuum oberhalb 600° sich zers., unl. in Terpentinöl. H reagiert erst oberhalb 600° unter Bildung von Siliciumhydrür; F und Cl reagieren unter Feuererscheinung bei schwachem Erhitzen, Br- und J-Dampf erst bei Dunkelrotglut; in Luft und O erhitzt, brennt es unter beträchtlicher Wärmeentw., desgleichen beim Erhitzen mit S, Se, Te und P. Mit As und Sb vereinigt es sich bei Dunkelrotglut ohne Lichterscheinung. Si_2Li_6 besitzt stark reduzierende Eigenschaften; es red. Cr_2O_3, Fe_2O_3 und die Oxyde des Mn, sowie Kalk, aber nicht Tonerde; in konz. H_2SO_4 geworfen, wird es glühend und reagiert wie K auf W., es entsteht dabei H_2S unter Abscheidung von S; mit HNO_3 erfolgt Explosion; die unter Erglühen stattfindende Rk. mit HCl wird bald durch das gebildete Kieselsäurehydrat gemäßigt, welche das Silicid schnell umhüllt; mit verd. HCl entsteht ein an der Luft selbstentzündliches Gemisch von H mit Siliciumwasserstoff; mit wenig W. entsteht unter Abscheidung von SiO_2 ebenfalls selbstentzündliches Gas, mit viel W. ist die Rk. sehr lebhaft; mäßigt man diese durch Übergießen des

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 1203—1207 und Compt. rend. **134**, 1083—1087. — [2]) Compt. rend. **134**, 569; vgl. diesen JB., S. 460. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **12**, 5; vgl. JB. f. 1895, S. 679, 680.

Silicids mit Glycerin, welches dann mit W. überschichtet wird, und indem man nun das Ganze in ein mit W. gefülltes Glas gießt, so entwickelt sich reiner H. Ebenso entsteht bei der Einw. von Kali- oder Natronlauge reiner H, weil das entstehende SiH_4 oder Si_2H_6 durch das vorhandene Alkali zers. wird. Eine Lsg. von HCl in wasserfreiem Ä. reagiert nicht mit dem Silicid. Die Analyse ergab die Formel Si_2Li_6. *Tl.*

James D. Darling. Gewinnung und Verwendung von metallischem Natrium [1]). — Der Vf. gibt eine kurze geschichtliche Zusammenstellung der Methoden zur Darst. von metallischem Na und beschreibt dann ein Verfahren, welches auf der Elektrolyse von geschmolzenem $NaNO_3$ und NaOH beruht, nach welchem in den Harrison Bros. u. Co.-Werken, Philadelphia, täglich 700 bis 800 engl. Pfd. $NaNO_3$ verarbeitet werden, und welches dadurch besonders rentabel wird, daß man das entstehende NO_2 durch Lösen in W. in HNO_3 überführt. Die Hauptschwierigkeit, das abgeschiedene Na nicht mit dem geschmolzenen $NaNO_3$ in Berührung kommen zu lassen, ist dadurch gelöst, daß der das geschmolzene NaOH enthaltende Kathodenraum von dem Anodenraum mit dem geschmolzenen $NaNO_3$ durch ein becherförmiges Diaphragma von 4 Zoll Wandstärke getrennt ist. Das Diaphragma besteht aus einem Gemisch von gebranntem Magnesit und Portlandzement und hat sich als besonders dauerhaft herausgestellt. Verwendung findet das metallische Na namentlich zur Darst. von Natriumperoxyd, durch Verbrennen desselben in trockener, CO_2-freier Luft, wodurch ein Prod. mit etwa 18 Proz. aktivem O erhalten wird; dann aber noch zur Cyanidgewinnung, worüber später berichtet werden soll. *Tl.*

W. H. Julius. Notiz über die anomale Dispersion des Natriumdampfes [2]). — Hierüber ist schon berichtet worden [3]). *Tl.*

N. S. Kurnakow und N. A. Puschin. Über die Schmelztemperaturen der Legierungen des Natriums mit Kalium [4]). — Das zum Schutz gegen Oxydation verwendete Benzin-Vaselinölgemisch muß so zusammengesetzt sein, daß das flüssige K darin untertaucht (spez. Gew. also gegen 0,81), die Siedetemperatur darf nicht unter 97,5° liegen, weil sonst namentlich die K-reichen Legierungen leicht in kleine Kügelchen zerfallen; aus demselben Grunde muß das Umrühren mit großer Vorsicht geschehen. Die Schmelzpunktskurve der Legierungen zeigt folgende Punkte:

	Temperaturen	Atomverhältnis Na : K
Übergangspunkt *A*	6,88°	1,497 : 1
Eutektischer Punkt *B* . .	— 12,5°	1 : 2,00

Die Schmelzkurve zerfällt so in 3 Teile; die beiden äußeren stellen die Schmelzpunktserniedrigungen eines Metalles in dem anderen dar, der mittlere Teil entspricht der definierten Verb. Na_nK, deren wahrscheinliche Zus. sich aus der Lage des Punktes *A* ableiten läßt; der Koëffizient

[1]) J. Frankl. Inst. 153, 65—74. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 479—480. — [3]) JB. f. 1901, S. 388. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 109—112.

n muß demnach gleich oder größer als 1,5 sein, was zu den Formeln Na_3K_2 oder Na_2K führt. Diese Folgerung widerspricht den Angaben von Joannis[1]), der durch Bestimmung der Bildungswärmen der Legierungen von K und Na zur Formel NaK_2 gelangte. *Tl.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Natriumhydrürs[2]). — Ebenso wie K verbindet sich auch Na mit H bei 360° unter Bildung von *Natriumhydrür*, NaH; doch gelingt seine Darst. nicht so leicht wie die von KH, weil die Bildungs- und Zersetzungstemperatur des Natriumhydrürs sehr nahe liegen, z. B. bildet sich die Verb. bei 340°, bei 430° aber verflüchtigt sich schon ein großer Teil des Na und greift das Glas an. Man kann zwar das Hydrür vom überschüssigen Na durch flüssiges NH_3 bei — 40° befreien, jedoch resultiert stets ein mit Na_2O verunreinigtes Prod. Der Vf. beschreibt die Reindarst. des NaH, welche gelingt, wenn sein Dampf im Augenblick seiner Bildung kondensiert wird. NaH bildet durchsichtige, äußerst veränderliche Kristalle; es ist hygroskopisch, D. etwa 0,92, unl. in Terpentinöl, CCl_4, CS_2, Benzin, löst sich in flüssigem Na und in Na-Amalgam, zerfällt im Vakuum in Na und H, reagiert sehr energisch mit der Luftfeuchtigkeit, so daß dabei Entflammung stattfinden kann, mit F und Cl unter prächtiger Feuererscheinung, nicht aber mit flüssigem Cl bei — 35° und mit Br, und mit Br- und J-Dampf erst gegen 100°, mit O bei 230°, ferner sehr energisch mit S-Dampf. Mit Bleifluorid gerieben, findet Entzündung statt, mit Oxydationsmitteln ($KClO_3$, Na_2O_2) erhitzt, treten Explosionen ein; H_2SO_4 wird unter Entw. von H_2S zers.; HNO_3, HCl und Untersalpetersäuredämpfe werden unter Feuererscheinung zers., CO_2 wird zu C red., W. unter Bildung von NaOH und H. Die Analyse ergab die Formel NaH. *Tl.*

Wm. L. Dudley. Die Einwirkung von geschmolzenem Natriumdioxyd auf Metalle[3]). 2. Arbeit[4]). — 1. *Nickelonickelioxyd*, Ni_3O_4. Erhitzt man das durch Einw. von geschmolzenem Na_2O_2 auf Ni erhaltene Nickelonickelioxydhydrat, $Ni_3O_4 . 2H_2O$, auf 240°, so erhält man *Nickelonickelioxyd*, Ni_3O_4, als schwarzes, amorphes Pulver. Es ist hygroskopisch, nimmt an der Luft bei 30° 7,4 Proz. W. auf, welches es bei 110° wieder verliert, ist unmagnetisch, löst sich in HCl unter Cl- und in H_2SO_4 und HNO_3 unter O-Entw. Mit der Daubignyschen Verb. Ni_3O_4 ist es der Beschreibung nach nicht identisch. 2. *Magnetisches Ferrioxydhydrat*, $Fe_2O_3 . H_2O$, entsteht durch Einw. von Na_2O_2 auf Fe bei Rotglut in tafelförmigen, rötlichbraunen bis granatroten Kristallen von braunem Strich, D.^{27} 3,8. Die Kristalle, sowie das aus ihnen durch Erhitzen auf Rotglut entstehende Fe_2O_3 sind magnetisch. Da Na_2O_2 immer NaOH enthält, ist die Bildungsgleichung folgende: $2 Fe + 3 Na_2O_2 + 2 NaOH = Fe_2O_3 . H_2O + 4 Na_2O$. 3. *Gold* wird durch geschmolzenes Na_2O_2 schnell angegriffen; es entsteht ein Oxyd, welches bei der Schmelztemperatur wieder zers. wird, und schließlich hinterbleibt Au in schwammiger Form. Au_2O_3 verliert bei 110° etwas O, bei 160° ent-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 12, 358 (1887). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1144—1148; Compt. rend. 134, 71—75; Ann. chim. phys. [7] 27, 349—361. — [3]) Amer. Chem. J. 28, 59—66. — [4]) Bezüglich der 1. Arbeit siehe Amer. Chem. Soc. J. 18, 901; vgl. JB. f. 1896, S. 588.

steht AuO, welches bei 250° unter Bildung von metallischem Au zers. wird. 4. *Silber* wird von Na_2O_2 unter Bildung einer grauen, kristallinischen Verb. schnell angegriffen. Die prismenförmigen, wahrscheinlich monoklinen Kristalle bestehen aus einer Mischung von 26,31 Proz. Ag_2O und 73,69 Proz. Ag. Bei Versuchen, die noch Alkali haltende Verb. im Soxhletapp. mit W. zu extrahieren, erfolgte teilweise Lsg., und die Waschwässer schieden eine amorphe, schwarze Fällung ab, deren Zus. auf ein komplexes Natriumsilbersilikat hinweist. 5. *Platinsesquioxyd*, Pt_2O_3, *und Hydroxyd* $Pt_2O_3 . 2H_2O$. Fein verteiltes Pt verbrennt beim Erhitzen mit Na_2O_2 auf Rotglut wie Zunder, wobei eine alkalihaltige Pt-Verb. von schmutzig grüner Farbe entsteht, die beim Auswaschen und Neutralisieren des Alkalis in das gelbe Hydroxyd, $Pt_2O_3 . 2H_2O$, übergeht. Die schmutzig grüne Verb. ist wahrscheinlich ein unbeständiges Na-Salz des Hydroxyds. Letzteres ist unl. in HNO_3, H_2SO_4 und kalter verd. HCl, l. in heißer konz. HCl unter Bildung von $PtCl_4$, löst sich langsam in Königswasser, bleibt durch schmelzendes NaOH unverändert, ist unl. in Alkalien, wird aber beim Kochen mit Natronlauge und A. zu Platinschwarz red. Bei 385° verliert es 5,22 Proz. W. und geht bei 450° in ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, das *Platinsesquioxyd*, Pt_2O_3, über, unl. in HNO_3, H_2SO_4 und verd. HCl, löst sich langsam in Ggw. von Luft in konz. HCl. Salze des Oxyds konnten nicht erhalten werden. Als einziges Sesquioxyd, welches noch nicht dargestellt werden konnte, bleibt jetzt nur noch Palladiumsesquioxyd übrig. *Tl.*

Graham Forester in Swansea, Engl. Verfahren zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem körnigen Zustande. [D. R.-P. Nr. 134233][1]). — Man verdampft das unreine Salz in einem geschlossenen Behälter unter Druck und bläst die Dämpfe in eine zweite kältere Kammer, wo eine Expansion und dadurch eine rasche Abkühlung und Kondensation eintritt. *Gthr.*

R. Haak in Brüssel. Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure. [D. R.-P. Nr. 126601][2]). — Erhitzt man $NaHSO_4$ mit NaCl und C, so wird eine größere Ausbeute an *Natriumsulfid* erhalten als bei Verarbeitung von Na_2SO_4: $NaHSO_4 + NaCl + 2C = Na_2S + HCl + 2CO_2$. *Gthr.*

Eugen Prothière und Anna Revaud. Aufbewahrung von titrierten Lösungen von Natriummonosulfid[3]). — Lsgg. von $Na_2S . 9H_2O$ werden durch Luft allein zers., während das Licht darauf ohne Einfluß ist. Von allen Ölen, welche als Luftabschluß bei titrierten Na_2S-Lsgg. verwendet werden und deren Titer gut konstant halten, bewährt sich am besten reines Olivenöl; es vermag selbst in sehr dünner Schicht die Lsgg. vor Verdunstung und Zers. unbegrenzt lange zu schützen. Zur Aufbewahrung verwendet man am besten Literflaschen mit Tubus am Boden, aus welchem die Fl. entnommen wird; die obere Öffnung wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in welchem sich ein leicht beweglicher Glasstab befindet. *Tl.*

Dr. Ernst Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung natriumpolysulfidhaltiger Salze aus Schweel- und Destillationsgasen.

---

[1]) Patentbl. 23, 1641. — [2]) Daselbst, S. 30. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 484—490.

[D. R.-P. Nr. 132265][1]). — Gase, die beim Schweelen bituminöser Körper entstehen, leitet man in *Kreosotnatronlauge*, trennt das Kreosot von der wässerigen Lsg., dampft diese ein und scheidet die Hauptmenge der gebildeten *Soda* durch Kristallisation aus. *Gthr.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Natriumsulfat und konzentriertem Chlorwasserstoffgas. [D. R.-P. Nr. 136998][2]). — *Natriumchlorid* und *Natriumbisulfat* werden fein gepulvert, in dem für die Umsetzung günstigsten Verhältnis vermischt und in geschlossenen, nur mit Gasableitungsrohr versehenen Behältern auf die zur Zers. erforderliche Temperatur erhitzt. *Gthr.*

Albert Colson. Über die Verdünnungswärmen des Natriumsulfats[3]). — Vf. hat früher[4]) gezeigt, daß die Verdünnungswärme eines Körpers bei einer bestimmten Temperatur verschwindet, vorausgesetzt, daß sie sich unter dem Einfluß der Wärme in demselben Sinne ändert, wie der Betrag der Lsg. an diesem Körper. Diese Bedingung ist bei gewissen anhydrischen Salzen, wie bei den Alkalinitraten und -chloriden, sofern nicht beim Auflösen derselben eine Konstitutions- oder Zustandsänderung eintritt, erfüllt. Der Vf. hat in dieser Hinsicht drei bei 15° übersättigte (*B*) und zwei ungesättigte Lsgg. (*S*) von Na_2SO_4 untersucht und gefunden, daß die Verdünnungswärmen verschieden konz. Lsgg. nicht bei derselben Temperatur = 0 wurden, weil die Dissoziation des ursprünglichen Salzes mit der Verdünnung wechselt. Folgende Tabelle zeigt die beobachteten „toten Punkte der Verdünnung“:

	g $Na_2SO_4 . 10 H_2O$	g Wasser	„Toter Punkt“
Lsg. B_1 . .	200	100	59,5°
„ B_2 . .	200	300	59,5°
„ B_3 . .	200	500	57°
„ S_1 . .	200	700	42°
„ S_2 . .	200	750	52 bis 53°

Tl.

L. C. de Coppet. Über das Heptahydrat des Natriumsulfats[5]). — Die Versuche des Vfs. haben ergeben, daß die Kristallveränderung des Heptahydrats, $Na_2SO_4 . 7 H_2O$, welche bei Berührung mit ihrer Mutterlauge unter Erstarren der letzteren erfolgt, nicht etwa durch Kristallisation der innerhalb der Kristalle noch vorhandenen Mutterlauge, sondern durch eine gänzliche Zertrümmerung des Salzes verursacht wird, welche schon innerhalb weniger Minuten eintritt, sowie seine Kristalle auch nur an dem kleinsten Punkte der Oberfläche mit den geringsten Mengen von kristallisiertem oder verwittertem Glaubersalz in Berührung kommen. Bei dieser Umwandlung in das Dekahydrat, $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, findet beträchtliche Wärmeentw. statt. Ob das Heptahydrat sich bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig in Dekahydrat und Anhydrid umwandelt, hält der Vf. für möglich, wenn auch für selten. Bei hinreichend niedriger Temperatur findet die Umwandlung wohl nicht ohne Mitwirkung von Glaubersalz statt. Das Verwitterungsprod.

[1]) Patentbl. 23, 1091. — [2]) Daselbst, S. 1714. — [3]) Compt. rend. 134, 1496—1497. — [4]) Daselbst 133, 1207; vgl. JB. f. 1901, S. 28. — [5]) Bull. Soc. Vaud. des Sciences nat. 37, 455—462; Ref. Chem. Centr. 73, I, 397.

des Heptahydrats hat andere Eigenschaften, wie die beiden vom Vf. bereits früher beschriebenen; demnach scheinen mit den von Wyrouboff erhaltenen im ganzen sechs verschiedene Anhydride zu existieren. *Tl.*

A. Hantzsch. Über das Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung[1]). — Einer Angabe von Wyrouboff nach fällt A. aus einer Glaubersalzlsg. bei 25° Glaubersalz, aus einer gleich starken Lsg. von wasserfreiem Natriumsulfat bei derselben Temperatur jedoch das wasserfreie Salz. Dies ist nicht der Fall. Unter 32°, der Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes, fällt stets Glaubersalz beim Zusatz von A. aus. *Be.*

N. Kurnakow und S. Shemtschushny. Über die Bedingung der Umwandlung des Glaubersalzes in Thenardit in den Salzseen[2]). — NaCl drückt den Umwandlungspunkt des Glaubersalzes in Thenardit von 33° auf gewöhnliche Temperatur (nach Meyerhoffer und Saunders auf 18°) herab, worauf die Fabrikation des Na_2SO_4 nach Peschiné beruht. Zur Ermittelung der günstigsten Temperaturen für die Wasserentziehung haben die Vff. die Löslichkeit von Na_2SO_4 und NaCl bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. In 100 Gew.-Tln. W. lösen sich:

bei	0	1,8	15,1	18	30	64	100°	
NaCl . . .	32,85	33,80	33,12	33,22	33,4	34,5	37,55	Gew.-Tle.
Na_2SO_4 . .	1,77	2,04	8,20	11,10	9,20	7,02	6,51	„

Daraus kann annähernd der Verlauf der Auflösbarkeitsisothermen bei verschiedener Temperatur bestimmt und ein Diagramm (NaCl, Na_2SO_4 und H_2O) mit drei Oberflächen aufgestellt werden, von welchen jede den Bestand der konz. Lsgg. darstellt, die mit allen drei harten Salzen, NaCl, $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ und wasserfreiem Na_2SO_4 in Berührung kommen. Der Umwandlungspunkt bei 18° entspricht dem Kreuzungspunkt aller drei Oberflächen und stellt die unterste Grenze der Umwandlung von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ in Na_2SO_4 vor in Ggw. von NaCl und einer Lsg., in welcher das Verhältnis (K) zwischen NaCl und Na_2SO_4 beinahe 3 ist. Aus diesem Diagramm läßt sich bei angegebener minimaler Übergangstemperatur der Bestand der Lsg., und umgekehrt bei bekanntem Lösungsbestande die entsprechende Übergangstemperatur finden. Fällt, von 33° angefangen, die Temperatur um 1°, so steigt das Verhältnis K in der Lsg. bis auf 0,2. Bei einem See im Gouvernement Tomsk dient als notwendiger Wasserentziehungsfaktor eine Salzlsg., die im Sommer zur Seeküste abtritt, wo auch Bildung von Thenardit stattfindet. In der nicht gesättigten Lsg. vom Ende Januar war $K = 0{,}8$, und hierfür wurde das Temperaturminimum der Thenarditbildung zu 29° bestimmt. Im Juni und Juli kann durch stärkere Verdunstung $K > 1$ werden; dann liegen die günstigsten Temperaturbedingungen für die Thenarditbildung nicht höher als 20 bis 25°. *Tl.*

Atherton Seidell. Löslichkeit von Natriumsulfat- und Natriumchloridgemischen[3]). — Im Anschluß an eine umfangreiche Arbeit über

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 202—206. — [2]) Verh. d. k. russ. min. Ges. [2] **37**, Lief. 2, Protok. S. 49—52; Geol. Centr. **2**, 168; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1127. — [3]) Amer. Chem. J. **27**, 52—62.

die Löslichkeit von Salzgemischen in W. hat der Vf. die Löslichkeitsverhältnisse von Gemischen von Na_2SO_4 und NaCl untersucht, welche infolge der Tendenz des Na_2SO_4, übersättigte Lsgg. zu bilden, eigenartige sind. Aus den in Tabellen und Kurven zusammengestellten Resultaten geht unter anderem hervor, daß die Umwandlung des $Na_2SO_4 . 10H_2O$ in Na_2SO_4 bei Temperaturen unterhalb 33° vor sich gehen kann, wenn die Kristalle mit konz. NaCl-Lsgg. in Berührung sind. *Tl.*

J. H. van 't Hoff und A. o'Farelly. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. 26. Die Bildung von Loeveït und deren untere Temperaturgrenze bei 43° [1]). — Aus Astrakanit entsteht oberhalb 71° Loeveït nach der Gleichung: $(SO_4)_2MgNa_2.4H_2O = (SO_4)_2MgNa_2.2H_2O + 2H_2O$, es darf dabei nicht über 95° erwärmt werden und weitere Eindunstung ist durch Abschließen der Kristallisierschale zu verhindern. In natürlichen Salzlagern wird sich Loeveït dort bilden, wo Astrakanit in Berührung kommt mit einer Lsg. von kleinster Tension, also größter Wasserentziehung, die gleichzeitig an Astrakanit, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Leonit gesättigt ist. Die untere Bildungsgrenze des Loeveïts wurde mit dem Tensimeter zu 43° ermittelt. *Tl.*

J. H. van 't Hoff. Künstliche Darstellung des Vanthoffits [2]). — Zur Darst. des Salzes $MgNa_6(SO_4)_4$, welches das letzte Stadium in der Entwässerung des Natriummagnesiumsulfats bildet, werden äquimol. Mengen Na_2SO_4 und $MgSO_4$ in W. gelöst und im Thermostaten oberhalb 22° eingeengt, bis sich die wasserklaren Astrakanite abgeschieden haben. Erwärmt man diese unter Berührung mit der Mutterlauge und unter Verhinderung weiterer Einengung auf 70°, so entsteht der Loeveït, und bei weiterer Erwärmung auf nur wenig höhere Temperatur der anhydrische Vanthoffit. Der Vanthoffit ist ein Prod. der Wasserentziehung von Astrakanit, bzw. Loeveït und Natriumsulfat und muß daher aus diesen Verbb. entstehen, wenn sie mit einer Lsg. in Berührung kommen, die am stärksten wasserentziehend wirkt, also die kleinste Maximaltension besitzt. Eine solche ist die an Astrakanit, Natriumsulfat, Chlornatrium und Glaserit gesättigte Lsg. von der Zus.: $1000H_2O . 42Na_2Cl_2 . 8K_2Cl_2 . 16MgSO_4 . 6Na_2SO_4$, und tatsächlich entsteht so der Vanthoffit auf einfacherem Wege als nach obiger Angabe. Derselbe entsteht auch bei etwas höherer Temperatur aus der nur an Astrakanit, Natriumsulfat und -chlorid gesättigten Lsg. von der Zus.: $1000H_2O . 46Na_2Cl_2 . 16^1/_2MgSO_4 . 3Na_2SO_4$. Befreit man diese von so viel W., wie dem Kristallwasser der verwendeten Sulfate entspricht, und erwärmt sie in verschlossenem Becherglase weiter, so resultieren endlich $MgNa_6(SO_4)_4$ und $NaK(SO_4)_2$ oder $MgSO_4 + 3Na_2SO_4$ und $Na_2SO_4 + 3K_2SO_4$. *Tl.*

K. Kubierschky. Über ein eigentümliches Salzvorkommen im sogenannten Magdeburg-Halberstädter Becken [3]). — Vf. fand in Wilhelmshall Salzstücke von besonderem Aussehen, welche den Über-

[1]) Berl. Akad. Ber. 1902, S. 370—375; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1418. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1902, S. 414—415; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1420. — [3]) Chemikerzeit. 26, 449—450.

gang vom Langbeinit zum aufgelagerten Hartsalz bildeten. Die Stücke waren weiß bis farblos, von unregelmäßigem Bruch, ohne Kristallflächen, von teilweise perlmutterartig schillernder Oberfläche, bröckelig und von schwachem Geschmack. Die Analyse einer Probe ergab die *Zus.:* $3K_2SO_4.4MgSO_4.6Na_2SO_4.8H_2O$, eine andere wurde kalifrei gefunden, 6 weitere Analysen ergaben Schwankungen bis auf eine, welche wieder auf die obige Zus. führte. Trägt man den Gehalt an K_2SO_4 als Abscisse, den an den anderen Verbb. als Ordinaten ein, so zeigt sich, daß die Analysen Salzgemischen entsprechen, die in fallender Menge einen Körper von der *Zus.* $3Na_2SO_4.MgSO_4$ enthalten. Es gelang van 't Hoff, diesen Körper im Laboratorium nachzubilden, D. 2,7, Härte etwa 3. Vff. nennen diesen Körper *Vanthoffit.* Andere, demselben Fundort entstammende Stücke von der Härte $2^3/_4$ stellten sich als *Loeveït* von der Zus. $2Na_2SO_4.2MgSO_4.5H_2O$ heraus, womit das Vorkommen dieses Salzes im Staßfurter Lager zum erstenmal erwiesen ist. Bei Versuchen der Vff., *Vanthoffit* künstlich darzustellen, resultierte nur das reine Salz $2K_2SO_4.Na_2SO_4$. *Tl.*

Jean Vilhelm Skoglund in Brooklyn, V. St. A. Verfahren zur Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitratgemisches. [D. R.-P. Nr. 127187][1]). — Man erhält das Gemisch durch Umsetzung von *Natriumnitrat* und *Ammoniumsulfat.* Die als Na_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ in der Lsg. vorhandene H_2SO_4 wird ausgefällt und die Mutterlauge bis zur Kristallisation eingedampft. *Gthr.*

H. Joulie. Über ein neues Natriumphosphat[2]). — Aus den Resultaten von Berthelot und Louguinine über die Neutralisation der Orthophosphorsäure durch Natronlauge hat der Vf. auf die Existenz eines Phosphats der Zus. $Na_3H_3P_2O_8$ geschlossen. Man erhält dieses Phosphat durch Einw. von 210 ccm Phosphorsäure, D. 1,35, auf 1 kg Dinatriumphosphat, wobei eine Temperaturerniedrigung bis -13^0 stattfindet, so daß das Gemisch eine Kältemischung darstellt. Die Fl. hat eine $D.^{15} = 48^0$ Bé und scheidet nach Konz. bis zur Hautbildung, bei 45 bis 50^0 stehen gelassen, Prismen der obigen Zus. aus. Das Salz ist ll. in W., nicht hygroskopisch, neutral gegen Lackmus, enthält kein Kristallwasser. In therapeutischer Hinsicht hat es vor dem Dinatriumphosphat folgende Vorteile: 1. Es ist leichter l., und die konz. Lsg. hält sich besser ohne Kristallabscheidung. 2. Es ist in kleineren Dosen wirksam. 3. Der schwach salzige Geschmack des Salzes ist neutral und wenig unangenehm. 4. Es kann in konzentrierteren Lsgg. zu subcutanen Injektionen verwendet werden. *Tl.*

J. B. Senderens. Über das Natriumsesquiphosphat[3]). — Das von Joulie beschriebene Natriumphosphat, $Na_3H_3P_2O_8$, (vgl. vorstehendes Referat) ist bereits 1882 von Filhol und Senderens[4]) dargestellt worden und schon in mehreren Lehrbüchern erwähnt. Es kristallisiert an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit 15 Moll. W., im Vakuum über H_2SO_4 mit 3 Moll. W. und wird durch Trocknen bei 110^0 erst wasserfrei. *Tl.*

---

[1]) Patentbl. 23, 237. — [2]) Compt. rend. 134, 604—606. — [3]) Daselbst, S. 713—714. — [4]) Daselbst 94, 649; vgl. JB. f. 1882, S. 264.

Démichel. Über das Natrometer[1]). — Das 1844 von Pesier konstruierte Aräometer zur Bestimmung des Sodagehalts in Pottasche ist vom Vf. 1897 verbessert worden. Es werden hier die Mittel besprochen, um die richtige Eichung der Instrumente zu kontrollieren. *B.*

Kalium.

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Kaliumhydrürs[2]). — Beim Erhitzen von metallischem K in einem H-Strom auf 350° bedeckt es sich mit einer Schicht von *Kaliumhydrür*, KH. welches von dem überschüssigen Metall durch Behandlung mit flüssigem, trockenem NH_3 befreit werden kann. Kaliumhydrür bildet eine weiße, äußerst veränderliche und äußerst hygroskopische Kristallmasse, wird durch W. unter lebhafter H-Entw. zers., zerfällt unter Rotglut in H und K, fängt mit F, Cl und O Feuer unter Bildung von HF, HCl und H_2O, ebenso mit geschmolzenem S unter Bildung von H_2S und K_2S. reagiert mit CO_2 ebenfalls unter Feuererscheinung und zers. H_2S bei nur schwacher Erwärmung. Es red. lebhaft Metalloxyde und bildet bei 400° mit NH_3 Kaliumamid; in Terpentinöl, Benzol, CS_2, Ä. und P.Ä. ist es unl., D. etwa 0,8. Die Analyse ergab die Formel KH. *Tl.*

P. Ferchland. Über die Löslichkeit von Kaliumhydroxyd in Wasser[3]). — Die Literaturangaben über diesen Punkt weichen sehr voneinander ab, so daß der Vf. Löslichkeitsbestimmungen des KOH in W. neu ausgeführt hat. Die obere Grenze der Löslichkeit ist durch die Existenz des Hydrates $KOH.2H_2O$ bedingt, welches aus etwa 40° warmen Lsgg. vom spez. Gew. 1,54 bis 1,55 beim Abkühlen auf 15° in großer Menge ausfällt; die bleibende Mutterlauge enthält mehr als 2 Moll. W. auf 1 Mol. KOH, und die maximale Konz. muß unterhalb 61 Proz. liegen. Zur Darst. CO_2-freier Kalilauge zers. der Vf. elektrolytisch erzeugtes Kaliumamalgam durch einen Strom in umgekehrter Richtung. Die Zers. wird, um den Zutritt von CO_2 auszuschließen, in einer enghalsigen Flasche vorgenommen, deren Stopfen dem entweichenden H nur eine kapillare Öffnung läßt. Die so erhaltene 50%ige Lsg. wird im bedeckten Silbertigel bis zum Sdp. 150° eingedampft, durch Einstellen in kaltes W. abgekühlt und in verschlossenen Kölbchen in den Thermostaten gebracht, wo sich das Hydrat $KOH.2H_2O$ in großen, das Gefäß halb füllenden Kristallen abscheidet. Die Bestimmung des spez. Gew. der Mutterlauge, sowie ihres Gehalts an KOH (durch Überführung in KCl) ergab $D.^{15}_{4} = 1,5355$, Konz. 51,7 Proz. KOH. 100 Tle. KOH erfordern bei 15° 93,4 Tle. W. zur Lsg., 100 Tle. W. lösen 107 Tle. KOH. *Tl.*

Martin Nahnsen in Magdeburg. Verfahren zur Beseitigung der bei Verarbeitung von Mineralien (Kalisalzen) entstehenden Abfalllaugen. [D. R.-P. Nr. 132175[4]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 123289][5]). — Man kann zur Ausfüllung von Hohlräumen im Salzgebirge auch

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 204—209; Ref. Chem. Centr. 73, II, 298. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1140—1144; Compt. rend. 134, 18—21; Ann. chim. phys. [7] 27, 349—361. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 130—133. — [4]) Patentbl. 23, 1064. — [5]) Daselbst 22, 1304.

solche *Kalisalzendlaugen* verwenden, welche für die Salzart der auszufüllenden Hohlräume nicht gesättigt sind, nachdem diese Laugen durch Zusätze der gerade in Betracht kommenden Salzart für diese gesättigt worden sind. *Gthr.*

Dr. Dietrich Morck in Wiesbaden. Verfahren zur Auslösung des Sylvins aus Hartsalz. [D. R.-P. Nr. 128999][1]. — *Rohsalz* wird mit der Löselauge und mit Dampf unter einem Überdruck von etwa $^1/_2$ atm. oder unter höherem Druck behandelt. *Gthr.*

C. T. Speyerer und Co. in Berlin. Verfahren zur Abscheidung des Sylvins aus dem natürlich vorkommenden Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit (dem sogenannten Hartsalze) und aus einem Gemenge von Sylvin und Steinsalz (dem sogenannten Sylvinit). [D. R.-P. Nr. 132474][2]. — Feingemahlenes *Hartsalz* bzw. *Sylvinit* wird in Salzlsgg. aufgerührt; darauf läßt man die schwebenden Teilchen in verschiedenen Gefäßen oder Abteilungen nach ihren DD. sich absetzen. *Gthr.*

Dr. L. Tietjens in Leopoldshall. Verfahren zur Verarbeitung von Carnallit. [D. R.-P. Nr. 129864][3]. — Man löst *Carnallit* mittels $MgSO_4$-haltiger Laugen bei einer Temperatur von 65 bis 105°. Hierdurch verhindert man die Bildung von schwer l. *Kaliummagnesiumsulfat.* *Gthr.*

G. H. Burrows. Versuche über die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat[4]. — Bei der Elektrolyse von Lsgg. von $KClO_3$ findet Reduktion zu KCl statt. Bei Anwendung von Kupferelektroden und ohne räumliche Trennung der Elektrodenräume erreicht man eine Ausbeute von fast 200 Proz. (berechnet nach der durchgegangenen Elektrizitätsmenge). Diese scheint das Maximum zu sein, und Temperatur und Konz. üben nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß aus. Dagegen wird die Ausbeute durch hohe Anodenstromdichte begünstigt, während sie von der Kathodenstromdichte unabhängig ist. Freies Alkali, welches während der Elektrolyse in geringer Menge gebildet wird, drückt die Ausbeute schnell herab. Bei der Elektrolyse werden die Kathoden leicht geschwärzt, während die Anoden schnell zerstört werden; zugleich findet Bildung eines braunen Niederschlages von hauptsächlich CuO, mit Kupferoxychlorid gemischt, statt. Die Reduktion von $KClO_3$ zu KCl scheint direkt zu verlaufen, jedenfalls aber findet keine freiwillige Zers. des Chlorates statt, weil weder eine Entw. von O noch die Bildung von Perchlorat nachgewiesen werden konnte. Für die Erzielung so hoher Stromausbeuten scheint nach dem Vf. in den Versuchen von Binz[5] über die Reduktion des Indigos ein Analogon zu bestehen. *Tl.*

A. Dupré. Explosion von Kaliumchlorat durch Hitze[6]. — Vf. erklärt die Gründe der Explosion der Kurts Chemical Works der United Alkali Co. Ld. $KClO_3$ kann zur Explosion gebracht werden, wenn man es schnell auf sehr hohe Temperatur, z. B. im Bunsenbrenner oder in der Gebläseflamme erhitzt. Berthelot hat dagegen die Explosion auf die Ggw. von brennbaren Gasen zurückgeführt. Bei Versuchen

[1]) Patentbl. 23, 514. — [2]) Daselbst, S. 1168. — [3]) Daselbst, S. 651. — [4]) J. physic. Chemistry 6, 417—426. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 5, 103; vgl. JB. f. 1898, S. 181. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 217—219; Ref. Chem. Centr. 73, I. 798.

über die Explosion von $KClO_3$, bei welchen elektrisch erhitzt wurde, konnte der Vf. keinen Unterschied in der Geschwindigkeit der Explosion feststellen, so daß er glaubt, $KClO_3$ ist explosiv, wenn Bedingungen für eine derartig schnelle Erhitzung eintreten, daß nicht schon während des Ansteigens der Temperatur größere Mengen des Salzes zers. werden können. *Tl.*

W. Stortenbeker. Über die Sulfate des Kaliums [1]). — Außer den bekannten Sulfaten des Kaliums, K_2SO_4 und $KHSO_4$, existieren noch andere, die man allgemein mit der Formel: $K_2SO_4 . mSO_3 . nH_2O$, bezeichnen kann. Es existieren speziell: 1. $K_2SO_4 : KHSO_4$, schon von Rose beschrieben, D. = 2,587, rhombische Kristalle, nicht dimorph. 2. $K_2SO_4 . 3KHSO_4$, neu, D. = 2,463, befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit keiner Lsg. im stabilen Gleichgewicht, bildet sich aber in Lsgg. mit 2 bis 3 Moll. Säure auf 1 Mol. Sulfat um so leichter, je tiefer die Temperatur ist; sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Tafeln. 3. $K_2SO_4 . 6KHSO_4$, bildet sich wie das vorige bei stärkerer Konz., ist mit Lsgg. bestimmter eng umgrenzter Konz. im stabilen Gleichgewicht, entsteht aber auch aus anderen Lsgg., in welchen es labil ist; D. = 2,327, optisch zweiachsige Nadeln. Das Salz $KHSO_4$ hat die D. = 2,314. Es wurden ferner die Gleichgewichte mit den Lsgg. bestimmt und vom Standpunkt der Phasenregel graphisch dargestellt. *Tl.*

Max Passon. Vereinfachtes Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kalis im Kainit und dem 40 proz. Düngesalz [2]). — 10 g des Salzes werden in 195 ccm W. und 5 ccm HCl unter Kochen gelöst, siedend die H_2SO_4 mit überschüssigem $BaCl_2$ ausgefällt, nach dem Erkalten 96%iger A. zugegeben und nach stattgefundener Kontraktion genau auf 500 ccm mit A. nachgefüllt. Man filtriert durch ein Faltenfilter, versetzt 25 ccm davon mit 5 bzw. 15 ccm Platinchloridlsg. (1 : 10) und 125 ccm 96%igem A., rührt 5 Min. im Rührapp., wie er zu P_2O_5-Bestimmungen üblich ist, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit A., dann mit Ä., trocknet 2 Stdn. bei 100° und wägt. Das K_2PtCl_6 wird aus dem Tiegel mit heißem W. gelöst, derselbe mit A. und Ä. gewaschen, ebenso getrocknet und wieder gewogen. Die Differenz ergibt das K_2PtCl_6. *Tl.*

B. Sjollema. Eine Abkürzung der Kalibestimmung [3]). — Um die zeitraubende Fällung der H_2SO_4 durch $BaCl_2$ bei Kalibestimmungen in Düngemitteln zu vermeiden, schlägt der Vf. zur Entfernung derselben ½stündiges Kochen mit feuchtem geschlemmten $BaCO_3$ und $MgCl_2$ vor. Beim Kainit, welcher genügende Mengen von $MgCl_2$ enthält, erübrigt sich der $MgCl_2$-Zusatz; man kocht 5 g Substanz mit 200 bis 300 ccm W. ¼ Stunde, setzt 5 g des geschlemmten $BaCO_3$ hinzu, kocht weiter ½ Stunde, füllt auf 500 ccm auf, filtriert, verdampft 50 ccm davon nach Zusatz von $PtCl_4$ und einigen Tropfen HCl zur Trockne und verfährt weiter wie gewöhnlich. Die Resultate fallen nach dieser Methode durchschnittlich um 0,06 Proz. zu hoch aus. Bei schwefelsaurem Kalium-Magnesium arbeitet man mit 5 g Substanz, 10 g $BaCO_3$ und 5 g $MgCl_2$, die Resultate fallen hier um 0,2 Proz. zu hoch aus. Die

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 399—411. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 1263—1265. — [3]) Chemikerzeit. **26**, 1014—1015.

Methode ist auch bei zusammengesetzten Düngestoffen, welche keine wasserl. P_2O_5 enthalten, anwendbar. *Tl.*

Zöpfchen. Über die Fällung der Schwefelsäure in Kalirohsalzen [1]. — Vor der Fällung des K in Kalirohsalzen mittels $PtCl_4$ muß die H_2SO_4 durch salzsaure $BaCl_2$-Lsg. vorher entfernt werden, doch ist nach den Versuchen des Vfs. eine völlige Entfernung derselben nicht erforderlich. Auch bei einer annähernden Fällung, welche viel Zeit und Mühe erspart, erhält man gute Resultate. *Tl.*

J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer und F. G. Cottrell. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. 25. Die Bildung von Langbeinit und deren untere Temperaturgrenze in den Salzlagern bei 37° [2]. — Die Bildung von Langbeinit kann bei 25° noch nicht eintreten. Die Vff. haben folgende Versuche angestellt, um dessen untere Bildungstemperatur zu ermitteln. Aus Leonit, welcher hierbei aus wäss. Lsgg. erhalten sein muß, entsteht bei 120° im zugeschmolzenen Rohr Langbeinit; die Umwandlung dauert, wenn sie einmal eingeleitet ist, noch unter 100° an. Indem in einer Mischung von Langbeinit und Leonit bei 120° der erstere gebildet wurde, bei 68° dann rückverwandelt und dies Verfahren mehrfach wiederholt wurde, gelang es, im Dilatometer nachzuweisen, daß die Bildungstemperatur des Langbeinits aus Leonit unweit 89° liegt. In einem Gemisch von $MgSO_4 . 6H_2O$ mit Leonit kann Langbeinit schon bei 61° entstehen, was durch das Dilatometer wie auch durch das Tensimeter erwiesen wurde. Aus Lsgg. direkt erhielt man Langbeinit folgendermaßen: Eine Lsg. von $17 K_2SO_4$, $49 MgSO_4$ und $75 MgCl_2$ wurde filtriert, eingeengt, bis sich Pulver von Langbeinit nicht mehr in ihr löste, weiter bis zur Abscheidung von $MgCl_2$ eingeengt, 24 Stunden ohne weitere Einengung digeriert und das Prod. mit A. ausgewaschen und getrocknet. In den Salzlagern ist die Bildungstemperatur des Langbeinits durch NaCl noch weiter herabgedrückt als oben angegeben; sie liegt da, wo Leonit und $MgSO_4$ mit der Lsg. kleinster Tension, also größter Wasserentziehung in Berührung kommen. Mit dem Tensimeter wurde ermittelt, daß die Tension bei der Langbeinitbildung aus Leonit und $MgSO_4 . 6H_2O$ die der gesättigten Lsg. von Leonit-Magnesiumsulfat-Chlornatrium-Kainit bei 37° zu übersteigen beginnt. Langbeinit ist also in den Salzlagern bei Temperaturen oberhalb 37° entstanden, worauf auch sein Zusammenauftreten mit Sylvin hindeutet; seine Begleitmineralien sind: $MgSO_4 . 6H_2O$, Kainit, Leonit, NaCl. *Tl.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt in Neu-Staßfurt bei Staßfurt. Verfahren zur Reinigung des nach dem Magnesiaverfahren dargestellten Kaliummagnesiumcarbonats. [D. R.-P. Nr. 125987] [3]. — Man reinigt das Doppelsalz von $MgCl_2$ mittels W., CO_2-haltigen W. oder einer Lsg. von $MgCO_3$ in CO_2-haltigem W. oder Salzlsgg., die K_2CO_3 nicht zers., indem man die schlammigen Teile vom *Kaliummagnesiumcarbonat* vor dessen Waschung trennt. *Gthr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 159. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1902, S. 276—282; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1125. — [3]) Patentbl. 23, 3.

Deutsche Solvay-Werke Aktien-Gesellschaft in Bernburg. Verfahren zur Zersetzung des bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonats. [D. R.-P. Nr. 135 329] [1]). — *Kaliummagnesiumcarbonat* wird in W. oder verd. Kaliumcarbonatlaugen suspendiert und unterhalb 20° mit einer zur Neutralisation der Bicarbonatkohlensäure eben ausreichenden Menge Ätzmagnesia oder Magnesiahydrat behandelt. Nach der Gleichung: $2(MgCO_3 . HKCO_3, 4 H_2O) + MgO + H_2O = 2(MgCO_3 . 3 H_2O) + MgCO_3 . 4 H_2O + K_2CO_3$ entstehen konz. *Kaliumcarbonatlsgg.* und vollkommen reaktionsfähiges *Magnesiumcarbonat*. *Gthr.*

Rubidium. Cäsium. Thallium.

Hugh Ramage. Die Spektren von Kalium, Rubidium und Cäsium [2]). — Vor kurzem [3]) hat der Vf. gezeigt, daß die Differenzen zwischen den Hauptserien der Spektrallinien der Metalle nur von den Atomgeww. derselben abhängen, und daß auch nahe Beziehungen zwischen den Linien der Nebenserien und den Atomgeww. bestehen. Da letztere von K, Rb und Cs nur wenig bekannt sind, hat der Vf. an Spektren dieser Metalle in einer O-H-Flamme, unter Vergleichung mit Funkenspektren von Fe, Ti usw. genaue Messungen angestellt, deren Resultate in ausführlichen Tabellen festgelegt sind. Der Vf. zieht daraus folgende Schlußfolgerungen: Wählt man in einem Diagramm die Schwingungszahl (μ) als Abscisse, das Quadrat der Atomgeww. (W^2) als Ordinate, so schneiden sich die Verbindungslinien korrespondierender Glieder aus homologen Linienpaaren in $W = 0$. Die Differenz zwischen den beiden Grenzen einer Serie ist eine lineare Funktion des Atomgew. Die Gleichung $\mu = a + b W^2$ für die Nebenserien zeigt gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Alle starken Linien und fast alle schwachen lassen sich in drei harmonischen Serien unterbringen. *Tl.*

C. Chabrié. Beitrag zur Kenntnis der Cäsiumverbindungen [4]). — Das Cäsium findet sich als Chlorid in geringen Mengen in einigen Mineralwässern und Mineralien, z. B. im Lepidolit, in größeren Mengen im Pollux. Der Pollux der Insel Elba ist dem amerikanischen zur Darst. von Cs-Verbb. vorzuziehen, obwohl man auch aus dem letzteren Ausbeuten von etwa 13 Proz. an Cs_2O erhält. Das bei 130° getrocknete feine Polluxpulver wird mit der 100 fachen Menge HF erhitzt, filtriert, mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, zur Trockne gedampft, mit W. aufgenommen, nochmals filtriert und zur Trockne gedampft und das Cs_2CO_3 dem Rückstande durch einstündiges Kochen mit A. absolut entzogen, worin es l. ist. Aus diesem Ausgangsmaterial hat der Vf. verschiedene Salze dargestellt, welche schon früher [5]) beschrieben worden sind. Nachzutragen ist nur: Man löse 3,65 g Vanadinsäureanhydrid und 6,5 g Cs_2CO_3 in 25 g W., filtriere und dampfe die Lsg. vorsichtig ein; beim Abkühlen scheiden sich daraus Kristalle von Cäsiumvanadat, $CsVdO_3$, ab. *Tl.*

---

[1]) Patentbl. 23, 1527. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 303—312. — [3]) Daselbst, S. 1. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 26, 212—228. — [5]) Compt. rend. 132, 678 u. 133, 295; vgl. JB. f. 1901, S. 405.

E. Rupp. Die Jodometrie des Thalliums als Chromat [1]). — Die Versuche Brownings und Hutschins [2]), ihre gravimetrische Bestimmungsmethode des Thalliums als Chromat zu einer volumetrischen zu gestalten, scheiterten nach Ansicht des Vfs. an der merkbaren Löslichkeit des Thalliumchromats (100 Tle. W. lösen bei 60° 0,03 Tle. des Salzes). Der Vf. hat diesen Übelstand durch eine schon von ihm bei Bi-Bestimmungen [3]) eingeschlagene Versuchsanordnung ausgeschaltet. Die gemeinsam mit Zimmer ausgeführten Versuche haben folgende Arbeitsweise als praktisch erwiesen: 10 (oder 20) ccm einer 5%igen Lsg. von K_2CrO_4, deren CrO_3-Titer genau ermittelt ist, werden in einem 50 oder 100 ccm-Kolben mit der gleichen Menge W. und 1 bis 2 g gefälltem $CaCO_3$ versetzt. Man fügt unter Umschwenken die mit Soda annähernd neutralisierte Tl-Lsg., welche nicht unter 0,1 g Tl enthalten darf, hinzu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt, läßt 30 Min. absitzen, filtriert durch ein Doppelfilter und bestimmt in 20 bis 50 ccm des Filtrats den Überschuß an CrO_3. Dies geschieht, wie bei der CrO_3-Titerstellung, indem man in einem Stöpselglase mit etwa 100 ccm W. verd., 10 bis 15 ccm 25%ige HCl und 1 g KJ hinzufügt und nach 5 Min. unter Stärkezusatz mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat auf farblos titriert. Die Differenz der ccm Thiosulfat mit 0,013 62 multipliziert, ergibt den Gehalt an Tl in g. *Tl.*

V. Thomas. Volumetrische Bestimmung des Thalliums [4]). — Diese neue Bestimmungsmethode ist schneller ausführbar als die früher [5]) beschriebene und gestattet in einer Lsg. neben Thallosalz auch ihren Gehalt an Thallisalz zu bestimmen. Sie beruht auf der Beobachtung von Feit [6]), daß bei der Einw. von KJ auf ein Thallisalz ein grünlich schwarzer Niederschlag entsteht, welcher ein Gemisch von Thallojodid und J ist: $TlJ_3 = TlJ + J_2$. — Zur Ausführung der Methode wird in der Lsg. etwa vorhandenes Thallosalz durch Kochen mit $KClO_3$ und HCl oxydiert; das Kochen muß solange fortgesetzt werden, bis absolut keine Cl-Entw. mehr stattfindet. Man verd. jetzt entsprechend, läßt überschüssige Natriumhyposulfitlsg. und überschüssige KJ-Lsg., welche frei von Jodat sein muß, beide von bekanntem Gehalt, und 1 ccm Stärkelsg. zufließen und titriert mit Jodlsg. bis zur Blaufärbung. Die Methode ist in verd. und in konz. Lsgg. anwendbar und wird weder durch Ammoniumsalze noch durch Alkalisalze beeinflußt. Die Resultate der Versuche, welche der Vf. mit sehr reinem Thallochlorid durchgeführt hat, zeigen vorzügliche Übereinstimmung. *Tl.*

W. O. Rabe. Über die Löslichkeit analoger Salze [7]). — Rossi [8]) hat gefunden, daß zwischen Salzen von Metallen, welche der gleichen Gruppe des periodischen Systems angehören, einfache Beziehungen stattfinden, daß z. B. das Verhältnis der Mol.-Geww. solcher Salze ein in einfachen Zahlen ausdrückbares Multiplum des Verhältnisses der entsprechenden Löslichkeitskoëffizienten ist. Der Vf. hat nun untersucht, ob ähnliche Verhältnisse zwischen den Thallo- und Kaliumsalzen statt-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 156—160. — [2]) Daselbst 22, 380 (1900). — [3]) Daselbst 32, 362 (1902). — [4]) Compt. rend. 134, 655—657. — [5]) Vgl. diesen JB., S. 548. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 28, 314; vgl. JB. f. 1889, S. 2411. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 154—157. — [8]) Gazz. chim. ital. 31, II, 502—510; vgl. JB. f. 1901, S. 131.

finden. Das Ergebnis ist folgendes: Thallo- und K-Salze weisen einfache zahlenmäßige Beziehung ihrer moll. Löslichkeiten auf, diese sind in einer Tabelle erläutert; z. B. ist das Verhältnis der Mol.-Geww. von Thallonitrat und Kaliumnitrat 2,63, das Verhältnis der Löslichkeitskoëffizienten bei 58° 0,42, beide Zahlen verhalten sich nahezu wie 6:1, die in 1000 g W. gelösten Moll. beider Salze stehen nahezu in dem Verhältnis 1:6; letzteres Verhältnis ist für die beiden Sulfate bei 15° ebenfalls 1:6, bei 62° 1:4 usw. (? Die Temperaturannahmen sind ganz willkürlich; wählt man für die beiden Sulfate Temperaturen zwischen 15 und 62°, so werden auch alle Zwischenverhältnisse von 1:6 bis 1:4 auftreten können. D. Referent.) *Tl.*

Allerton S. Cushman. Über einige komplexe Thalliumverbindungen und die Konstitution von Doppelsalzen [1]). — Hierüber ist schon berichtet worden [2]). *Tl.*

V. Thomas. Untersuchungen über das Thallium [3]). — *I. Bestimmung des Thalliums in der Oxydulform.* — Die Bestimmung beruht auf der Überführung von Thallo- in Thallisalz durch Bromgoldsäure nach der Gleichung $3\,TlCl + 2\,AuBr_3 = 3\,TlClBr_2 + 2\,Au$; das Au gelangt zur Wägung und gibt, mit 1,5533 multipliziert, die vorhandene Menge Tl [4]). — *II. Die Einw. von Brom auf Thallochlorid in Ggw. von W.; Verbb. vom Typus Tl_2X_4.* — Vf. erörtert theoretisch den Mechanismus der Rkk. zur Bildung von Salzen des Typus Tl_4X_6, Tl_2X_4 und TlX_3. Über das Experimentelle ist schon berichtet worden [5]). — *III. Chlorobromide des Thalliums; Verbb. vom Typus Tl_4X_6.* — Hierüber ist teilweise schon berichtet worden [6]). Vf. versucht, zwischen den verschiedenen Ergebnissen von Cushman [7]) und von Meyer und Wiegand [8]) zu entscheiden, und stellt zunächst die Existenz der Thalliumchlorobromide $Tl_4Cl_3Br_3$ und $Tl_4Cl_4Br_2$ fest. — *IV. Die Einw. von Brom auf Thallochlorid in Ggw. organischer Lösungsmittel und auf trockenem Wege.* Vf. hat ferner folgende Verbb. erhalten: $Tl_3Cl_2Br_4$, $TlBr_2$ und $TlClBr$; hierüber ist teilweise schon berichtet worden [9]). *Tl.*

V. Thomas. Über einige Thalliumverbindungen [10]). — Anläßlich einer Veröffentlichung Cushmans [11]) stellt der Vf. die Ergebnisse seiner noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen über die Thalliumverbb. in folgenden Hauptpunkten zusammen: 1. Thallichlorid, $TlCl_3 \cdot 4\,H_2O$, entsteht regelmäßig durch die Einw. von Cl auf eine wäss. Suspension von Thallochlorid, TlCl; das von Meyer [12]) beschriebene Monohydrat konnte bisher nicht erhalten werden. Thallichlorid ist nicht hygroskopisch; in sehr konz. Lsg. verliert es leicht Cl, in verd. Lsg., die mit HCl leicht angesäuert ist, ist es sehr beständig. — 2. Ein wäss. Brei von Thallochlorid gibt auf Zusatz von Br eine Fl., welche beim Eindampfen Kristalle des Chlorobromids, $TlClBr_2$, wahrscheinlich + 4 Moll.

---

[1]) Amer. Chem. J. 26, 505—518. — [2]) JB. f. 1901, S. 407. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 470—484. — [4]) Vgl. JB. f. 1900, S. 379. — [5]) Daselbst, S. 384. — [6]) Daselbst. — [7]) Amer. Chem. J. 24, 222; vgl. JB. f. 1900, S. 383. — [8]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 321; vgl. JB. f. 1900, S. 380. — [9]) Vgl. JB. f. 1901, S. 408, 409. — [10]) Compt. rend. 134, 545—547. — [11]) Amer. Chem. J. 26, 505; vgl. vorstehende Referate und JB. f. 1901, S. 407. — [12]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 321; vgl. JB. f. 1900, S. 380.

W. liefert. Im Vakuum oder durch Erwärmen zers. es sich unter Bildung des Chlorobromids, $Tl_3Cl_2Br_4$. — 3. Cl liefert mit der berechneten Menge TlCl ein analoges Chlorobromid, $TlCl_2Br . 4H_2O$. — 4. Eine wäss. Suspension von Thallobromid liefert mit Br eine sirupöse Lsg., welche prismatische Nadeln von Thallibromid, $TlBr_3 . 4H_2O$, abscheidet; das Monohydrat konnte nicht erhalten werden, dagegen entsteht im Vakuum oder beim Überleiten von trockener, 25° warmer Luft das Dibromid, Tl_2Br_4. — 5. Alle diese Thalliumhalogenide liefern mit Haloidsäuern Additionsprodd.; von diesen sind bekannt: $TlCl_3 . HCl$, $TlBr_3 . HCl$, $TlCl_2Br . HCl$, $TlClBr_2 . HCl$, $TlCl_2Br . HBr$ und $TlClBr_2 . HBr$; die beiden letzten Verbb. gehen durch längere Einw. von HBr in $TlBr_3 . HBr$ über. Ob diese Körper alle wohldefinierte chemische Verbb. oder nur Gemische darstellen, ist unentschieden. — Die vom Vf. früher beschriebenen Nadeln, $Tl_4Cl_3Br_3$, haben in Wirklichkeit die Zus. $Tl_4Cl_4Br_2$ und könnten in zwei isomeren Formen existieren. *Tl.*

V. Thomas. Über das Thallichlorid [1]). — *Thallichlorid*, $TlCl_3 . 4H_2O$, aus seinen konz. Lsgg. durch Abkühlung erhalten, bildet lange, durchsichtige Nadeln, Smp. 36 bis 37°, nimmt aus der Luft z. B. bei 17° Feuchtigkeit nur dann auf, wenn der Feuchtigkeitsgehalt derselben 63 Proz. übersteigt, was einer Dissoziationsspannung von etwa 23 mm Hg entspricht. Bei 17° lösen 100 Tle. W. 86 Tle. des Salzes, die D. dieser Lsg. ist 1,85. Das Salz unterliegt an trockener Luft einer Art von vorübergehender Verflüssigung und scheidet dann hexagonale Kristalle ab; dabei verlor es in 17 Wochen 17,47 Proz. H_2O (der Wasserverlust bei vollständiger Entwässerung zu $TlCl_3$ beträgt 18,82 Proz.). Die Entwässerung geschieht im Vakuum unter sonst gleichen Erscheinungen viel schneller, und es bilden sich ohne irgend welchen Cl-Verlust hexagonale Blättchen des Anhydrids, $TlCl_3$. Dieses ist in fast allen Lösungsmitteln l., Smp. etwa 25°, bei höherer Temperatur sich zers., hygroskopisch. — Die vollständige Entwässerung des Thallichlorids ohne den geringsten Cl-Verlust gestattet nicht, die früher beschriebenen Chlorobromide $TlCl_2Br . 4H_2O$ und $TlClBr_2 . 4H_2O$ als Gemische aufzufassen; denn beide verlieren im Vakuum Br und Cl und gehen in $Tl_3Cl_4Br_2$ und $Tl_3Cl_2Br_4$ über. *Tl.*

Richard Jos. Meyer. Über Thallichlorid [2]). — Cushmans [3]) Resultate über Thallichlorid weichen von den in einer früheren Arbeit des Vfs. [4]) erhaltenen in zwei wesentlichen Punkten ab: 1. Nach dem Vf. soll in einer salpetersauren Lsg. des Thallichlorids unter bestimmten Umständen das Cl durch $AgNO_3$ nicht vollständig fällbar sein. Der Vf. gibt nach neuen Versuchen zu, daß die maßanalytischen Versuche nach Volhard für die unvollkommene Fällbarkeit des Cl nicht beweisend und deshalb seine Folgerungen über die Konstitution des Thallichlorids hinfällig sind. Dagegen beruhen die Differenzen bei gewichtsanalytischen Fällungen mittels $AgNO_3$, wie sie auch erneut festgestellt wurden, darauf, daß das entstehende Thallinitrat auf das suspendierte HgCl lösend einwirkt. Chlorbestimmungen in 100 ccm ein und derselben Lsg.

---

[1]) Compt. rend. 135, 1051—1054. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 72—77. — [3]) Amer. Chem. J. 26, 505; vgl. JB. f. 1901, S. 407. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 321; vgl. JB. f. 1900, S. 380.

ergaben bei viel überschüssigem $AgNO_3$ in der Kälte: 1,1795, 1,1789 und 1,1776 g Cl, bei gerade ausreichender Menge $AgNO_3$: 1,1009 und 1,1178 g Cl, bei gleichzeitigem Erhitzen: 0,9780 g Cl, und wenn der Lsg. außerdem noch Thallinitrat zugesetzt wurde, nur: 0,7480 g Cl; es gelingt sogar, durch Zusatz genügender Mengen von Thallinitrat die Cl-Fällung überhaupt zu verhindern. Die Löslichkeit des AgCl beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer lockeren Verb. mit dem Thallinitrat. — 2. Dafür, daß der Vf. wirklich die Ä.-Verb. des Thallichlorids, $TlCl_3.(C_2H_5)_2O$, und nicht $TlCl_3.4H_2O$, wie es Cushman behauptet, in Händen gehabt hat, spricht der Umstand, daß sie im Vakuum wasserfreies $TlCl_3$ ergab, während das Tetrahydrat auf diese Weise nie unzers. völlig entwässert werden kann. Das $TlCl_3.(C_2H_5)_2O$ des Vfs. mag vielleicht in nicht ganz wasserfreiem Zustande vorgelegen haben. Mit Sicherheit gelangt man zu der reinen Ä.-Verb. folgendermaßen: Man übergießt $TlCl_3.4H_2O$ mit wasserfreiem Ä., ohne zu schütteln, so daß eine sehr konz. Lsg. entsteht, gießt die obere äth. Schicht ab und bringt sie in einem verschlossenen trockenen Probierrohr in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, wobei noch soviel Tetrahydrat auskristallisiert, als sich vermöge des geringen Wassergehaltes, den die Ä.-Lsg. noch enthält, bilden kann. Die von den Kristallen abgegossene, nun wasserfreie, Lsg. wird in einen Exsiccator gebracht und ein Teil des Ä. durch Evakuieren verdunstet, worauf sehr bald die reine Ä.-Verb. auskristallisiert. Diese Ä.-Verb., längere Zeit sich selbst überlassen, zers. sich namentlich im Sonnenlicht unter Reduktion zu gelben, flimmernden Blättchen von Thallithallochlorid; gegen Feuchtigkeit ist die absolut äth. Lsg. sehr empfindlich, mit Luftfeuchtigkeit setzt sie schon nach kurzer Zeit Hydratkristalle an den Gefäßwandungen ab. Smp. unterhalb 30°, Smp. des Hydrats etwa 43°. Vf. hält die von Cushman aufgestellten Strukturformeln für $TlCl_3$ und dessen Doppelsalze für nicht einwandsfrei. *Tl.*

Carl Renz. Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen [1]). — I. Mitteilung. Entsprechend den Verbb. $TlCl_3.3NH_3$ und $TlCl_3.3NH_4Cl$ bildet das Thallichlorid auch mit organischen Basen gut kristallisierende und wohlcharakterisierte Körper. Die Verbb. mit den freien Basen entstehen durch Versetzen der alkoh. Lsg. derselben mit einer Lsg. von $TlCl_3$ in absolutem A. oder Aceton. Die entsprechenden HCl-sauren Salze entstehen durch Lösen dieser Verbb. in verd. HCl oder durch Zusammenbringen von verd. HCl-sauren Lsgg. von $TlCl_3$ und der betreffenden Base. — $TlCl_3$ ist in W., A. und Aceton ll., bei Zusatz von HCl zur wäss. Lsg. fallen leicht weiße, silberglänzende Blättchen [2]) aus, die abfiltriert werden müssen. — 1. *Thalliumchlorid-Pyridin*, $TlCl_3.(C_5H_5N)_3$, aus A. weiße Nadeln, luftbeständig, nicht hygroskopisch, wird durch W. unter Abscheidung von Thalliumoxyd zers., in A. und verd. HCl ziemlich l. — 2. *Thalliumchlorid-Pyridinchlorhydrat*, $(TlCl_3)_2.(C_5H_5N.HCl)_3$, glänzend weiße, lange Nadeln, ll. in A. und verd. HCl. — 3. *Thalliumjodid-Pyridin*, $TlJ_3.C_5H_5N$, aus der Verb. 1 durch Umsatz mit am besten heißer konz. KJ-Lsg., dunkelorangerotes, kristallinisches Pulver, in A. ll. mit roter Farbe, in HCl ll. mit gelber

[1]) Ber. **35**, 1110—1115. — [2]) Vgl. Werther, J. pr. Chem. **91**, 390 (1864).

Farbe; aus dieser Lsg. kristallisiert *Thalliumjodid-Pyridinchlorhydrat* in glänzenden Nadeln. — 4. *Thalliumjodid-Pyridinjodhydrat*, $(Tl J_3)_2 .(C_5H_5N.HJ)_3$, aus der Verb. 2 durch heiße KJ-Lsg., zinnoberrotes, kristallinisches Pulver, ziemlich l. in KJ-Lsg., ll. in A. — 5. *Thalliumchlorid-Chinolin*, $TlCl_3(C_9H_7N)_3$, weißes Kristallpulver. — 6. *Thalliumchlorid-Chinolinchlorhydrat*, $TlCl_3(C_9H_7N.HCl)_2$, aus verd. HCl in schwach rötlichen Nadeln. — 7. *Thalliumjodid-Chinolinjodhydrat*, $TlJ_3(C_9H_7N.HJ)_2$, aus A. in schönen, roten Tafeln. — 8. *Thalliumchlorid-Camphylaminchlorhydrat*, $TlCl_3(C_{10}H_{17}.NH_2.HCl)_2$, gelblichweiße Nädelchen aus heißer HCl. — 9. *Thalliumchlorid-Atropinchlorhydrat*, $TlCl_3.C_{17}H_{23}NO_3.HCl$, aus verd. HCl in schönen weißen Nadeln, ll. in A. — 10. *Thalliumchlorid-Hyoscyaminchlorhydrat*, $TlCl_3.C_{17}H_{23}NO_3.HCl$, weißes Kristallpulver. — 11. *Thalliumchlorid-β-Naphtylaminchlorhydrat*, $TlCl_3.(C_{10}H_7NH_2.HCl)_3$, silberglänzende Blättchen aus verd. HCl. — α-Naphtylamin scheint bei gleicher Behandlung oxydiert zu werden; aus A. entsteht eine tiefviolette Lsg., die einen violetten Niederschlag abscheidet, aus verd. HCl entsteht eine grüne Lsg., aus welcher später Thalliumoxyd ausfällt. — Anilin und dessen Homologe werden von $TlCl_3$ weitgehend zers. — *II. Mitteilung* [1]). Das Doppelsalz 2 hat der Vf. nochmals auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, um seine Existenz sicher zu stellen (vgl. nachstehendes Referat): $(TlCl_3)_2.(C_5H_5N.HCl)_3$, Smp. 130 bis 131°. — 12. *Thalliumbromid-Pyridinbromhydrat*, $(TlBr_3)_2(C_5H_5N.HBr)_3$, aus der Verb. 2 mit heißer konz. KBr-Lsg., schwach gelbliche Nadeln, Smp. 174°. — 13. *Thalliumchlorid-Piperidinchlorhydrat*, $(TlCl_3).(C_5H_{11}N.HCl)_3$, dicke, mehrere Centimeter lange Säulen, in HCl, W. und A. ll., in Ä. unl. — 14. *Thalliumjodid-Hyoscyaminjodhydrat*, $TlJ_3.C_{17}H_{23}NO_3.HJ$, prächtige rote Kristalle, Smp. 200°, in A. l. — 15. *Thalliumjodid-Atropinjodhydrat*, $TlJ_3.C_{17}H_{23}NO_3.HJ$, wie Verb. 14, Smp. 192°. — 16. *Thalliumchlorid-Cocaïnchlorhydrat*, $TlCl_3(C_{17}H_{21}NO_4.HCl)_2$, lange, weiße Nadeln, in W., A. und verd. HCl schwer l. — 17. *Thalliumchlorid-Strychninchlorhydrat*, $TlCl_3.(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl)_2$, prächtig irisierende Blättchen, in verd. HCl und A. wl., in Ä. unl., schwärzt sich, ohne zu schmelzen, bei 240°. — 18. *Thalliumchlorid-Cinchoninchlorhydrat*, $TlCl_3.(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2 + 4H_2O$, Büschel von langen, seidenglänzenden Nadeln. — 19. *Thalliumchlorid-Chininchlorhydrat*, $TlCl_3.C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$, glänzende, weiße Nadeln. — Die Doppelsalze mit Coniin, Nicotin und αα'-Lutidin sind sll. in W., zers. sich aber schon bei geringer Erwärmung. — Morphin gibt mit $TlCl_3$ ein gelblich weißes Pulver von der wahrscheinlichen Zus. $(TlCl_3)_6.C_{17}H_{19}NO_3$. — *Über Farbstoffbildung durch Thalliumchlorid.* $TlCl_3$ wirkt außer auf α-Naphtylamin auch auf andere Basen oxydierend. *Thalliumchlorid und Dimethylanilin*, es entsteht eine tiefgrüne Lsg., welche später violett wird und ein Gemenge von TlCl mit goldglänzenden, in A. und W. mit tief violetter Farbe l. Prismen ausscheidet; diese sind in Ä. unl. und haben die Zus. $C_{25}H_{30}N_3Cl + 2H_2O$. — *Thalliumchlorid mit Dimethyl-o-toluidin* gibt eine ähnliche, doch mehr rote Färbung. — *Thalliumchlorid und Methyldiphenylamin* geben einen schönen blauen Farbstoff, der vielleicht mit Diphenylaminblau identisch ist. — Zur Darst. von $TlCl_3$ versetzt man wäss. Lsgg.

[1]) Ber. 35, 2768—2774.

von Thalliumoxydul oder besser von Thalliumcarbonat mit Natriumhypochlorit, erhitzt, filtriert das abgeschiedene Thalliumhydroxyd ab, wäscht es gut aus und löst es in verd. HCl. *Tl.*

Richard Jos. Meyer. Verbindungen von Thalliumchlorid mit organischen Basen [1]). — Die von Renz (vgl. vorstehendes Referat) beschriebenen Thalliumverbb. sind vom Vf. teilweise schon früher [2]) dargestellt worden, so $TlCl_3 . 3 C_5H_5N$, $TlCl_3 . C_5H_5N . HCl$, $TlCl_3 . 3 C_5H_5N . HCl$, $TlCl_3 . 3 C_6H_5 . NH_2 . HCl$, $TlCl_3 . 3 C_2H_5 . NH_2 . HCl$ und $TlCl_3 . 2 (C_2H_5)_2NH . HCl$, nur entsprechen die beiden Verbb. mit dem Pyridinchlorhydrat des Vfs. im Gegensatz zu Renz den normalen Typen 1:1 und 1:3, und zwar entstand die erstere in wäss. HCl-saurer, die zweite in absolut äth. HCl-saurer Lsg. *Tl.*

W. Stortenbeker. Über Thallosulfate [3]). — 1. *Neutrales Sulfat*, Tl_2SO_4, kristallisiert in schönen, rhombischen Prismen, wl. in W., isomorph mit K_2SO_4. Wenig, d. h. 1 bis 2 Moll., H_2SO_4 begünstigt die Abscheidung des Salzes aus seinen Lsgg., indem die Kristalle größer, aber zugleich spitzer werden, ein großer Überschuß an H_2SO_4 hemmt dagegen ihre Bildung. Die Kristalle sind leichter l. in verd. H_2SO_4 als in reinem W. Aus einer Lsg. mit 10 Moll. H_2SO_4 erhält man das Salz in Form von Blättchen, welche in Wirklichkeit stark abgeplattete Prismen sind. — 2. *Saures Sulfat*, $Tl_3H(SO_4)_2$ oder $Tl_2SO_4 . TlHSO_4$, erhält man in Form von perlmutterglänzenden, hexagonalen Blättchen, wenn man die obige Lsg. des neutralen Salzes mit 10 Moll. H_2SO_4 auf die Hälfte ihres Vol. konz. und sich selbst überläßt. — Durch noch weiteres Konzentrieren der obigen Lsg. erhält man 3. *das saure Sulfat*, $TlHSO_4$, vierseitige, durchsichtige, glänzende, monokline Platten, Smp. 115 bis 120°, hygroskopisch, werden bei Berührung mit W. undurchsichtig. Das Salz ist dimorph und kristallisiert auch in nadelförmigen rhombischen Prismen. — 4. *Calcination der Sulfate.* Die von Browning [4]) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Tl als saures Sulfat kann nicht empfohlen werden, da die überschüssige H_2SO_4 bei 230°, wie vorgeschrieben, viel zu langsam und nicht vollständig entweicht. Am zweckmäßigsten wird das Tl als neutrales Sulfat, Tl_2SO_4, bestimmt durch Verjagen des Hauptteils der H_2SO_4 bei möglichst niedriger Temperatur und Erhitzen auf Rotglut bis zum konstanten Gew. Es findet dabei eine vorübergehende Bildung einer geringen Menge Thallisalz unter schwacher Gelbfärbung statt, welches aber bei Rotglut wieder red. wird; doch hat man so auf keinen Fall eine Verflüchtigung von Tl zu befürchten, welche beim Erhitzen von reinem Thallosulfat ohne H_2SO_4 eintritt. *Tl.*

Hugh Marshall. Thallisulfate und Doppelsulfate [5]). — Dem Vf. ist es nicht gelungen, durch Zusammenbringen von Ammoniumchromalaun (oder gewöhnlichem Ammoniumalaun), Ammoniumsulfat, Thallisulfat und H_2SO_4 in wäss. Lsg. einen gemischten Thallialaun darzustellen; ebensowenig konnte aus Thallihydrat und H_2SO_4 neutrales Thallisulfat, sondern nur ein basisches Salz von der wahrscheinlichen Zus.

[1]) Ber. 35, 1319. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 24, 347; vgl. JB. f. 1900, S. 380 ff. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 87—92. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 23, 115; vgl. JB. f. 1900, S. 379. — [5]) Edinburgh R. Soc. Proc. 24, III, 305—311; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1089.

$TlOHSO_4 . 2 H_2O$ erhalten werden. Ein basisches Salz von geringerem Wassergehalt entsteht in Form eines körnigen Niederschlages durch Zusatz von konz. H_2SO_4 zur Lsg. des obigen Salzes. In einem Falle schied sich dabei ein saures Salz $HTl(SO_4)_2 . 4 H_2O$ oder $5 H_2O$ in großen, hellen Kristallen ab. Durch Lösen von $(NH_4)_2SO_4$ in der erwärmten Mutterlauge des Thallisulfats entstand das Doppelsulfat $NH_4Tl(SO_4)_2$ als feiner Niederschlag, dessen Lsg. in verd. H_2SO_4 bei längerem Stehen große, anscheinend monokline Kristalle der Zus. $NH_4Tl(SO_4)_2 . 4 H_2O$ abschied. Durch Sättigen einer sauren Thallisulfatlsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Kristallaggregate der Zus. $(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$, die beim Verdunsten ihrer Lsg. in verd. H_2SO_4 in das erwähnte Hydrat $NH_4Tl(SO_4)_2 . 4 H_2O$ übergehen. — Mit K_2SO_4 wurde das basische Doppelsulfat $K_2TlOH(SO_4)_2$ erhalten, dessen salpetersaure Lsg. beim Verdunsten die Verb. $KTl(SO_4)_2 . 4 H_2O$ abschied, wahrscheinlich nach der Gleichung $K_2TlOH(SO_4)_2 + HNO_3 \rightleftarrows KTl(SO_4)_2 + KNO_3 + H_2O$. Bei schwacher Erwärmung der schwefelsauren Lsg. dieses Salzes resultiert wieder das ursprüngliche basische Salz, welches auch in einfacher Weise durch Erwärmen von Thallosulfat, Kaliumpersulfat und K_2CO_3 mit W. und wiederholtes Digerieren des Rückstandes mit verd. H_2SO_4 zur Entfernung des überschüssigen K_2SO_4 erhalten werden kann. — Analog den K- und NH_4-Salzen entstehen die Rubidiumdoppelsalze, $RbTl(SO_4)_2$ und $RbTl(SO_4)_2 . 4 H_2O$. — Durch Elektrolyse einer sauren Thallisulfatlsg. entsteht das *Thallothallisulfat*, $Tl^{\cdot}_5Tl^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_4$, ein gelbes, kristallinisches Pulver, welches auch aus Thallisulfat entsteht, wenn dieses längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Durch fraktionierte Kristallisation der salpetersauren Lsg. dieses Doppelsulfats können Thallothallisulfate anderer Zus. erhalten werden. Eine Lsg. äquimolekularer Mengen von Thallo- und Thallisulfat liefert kleine, anscheinend rhombische Kristalle der Zus. $TlTl(SO_4)_2$. — Zum Schluß gibt der Vf. ein Schema der Gleichgewichtsverhältnisse von sauren Thallisulfatlsgg. *Tl.*

James Locke. Über einige Thalli-Cäsiumdoppelsulfate [1]. — Soweit bisher bekannt ist, vermag Thallisulfat keine Alaune zu bilden. Wenn es nun, wie David E. Breitling auf Anregung des Vfs. festgestellt hat, nicht gelingt, Verbb. der Zus. $CsTl(SO_4)_2 . 12 H_2O$ trotz der sehr großen alaunbildenden Kraft des Cs zu erhalten, so geht daraus mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß Alaune des dreiwertigen Tl nicht existenzfähig sind. — Man erhält beim Vermischen von Thallisulfat- und Cäsiumsulfatlsgg. das *Doppelsalz* $CsTl(SO_4)_2 . 3 H_2O$ in rhombisch-hemimorphen Kristallen, sehr wl. in kaltem, ll. in heißem W. — Aus der Mutterlauge davon erhält man das Salz $CsTl(SO_4)_2 . 1,5 H_2O$, dünne, durchsichtige, hygroskopische, rhombische Platten. — Versuche zur Darst. eines Alauns, welcher statt H_2SO_4 Chromsäure enthält, blieben erfolglos. Innerhalb gewöhnlicher Temperaturgrenzen scheint Chromsäure ebensowenig die Fähigkeit der Alaunbildung zu besitzen, wie Tl. *Tl.*

A. Piccini und V. Fortini. Über die Thalliumsesquioxydalaune. (Vorläufige Mitteilung [2]). — Locke [3]) hat als einzige Prodd. der gegen-

---

[1]) Amer. Chem. J. **27**, 280—284. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 451—453. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat.

seitigen Einw. von Thalli- und Cäsiumsulfat die Doppelsalze $Tl_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 + 6 H_2O$ und $Tl_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 + 3 H_2O$ erhalten können. Die Vff. haben noch folgende Doppelsalze dargestellt: $Tl_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8 H_2O$, $Tl_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 8 H_2O$, $Tl_2(SO_4)_3 . Rb_2SO_4 + 8 H_2O$. Letzteres ist schwierig darzustellen und verliert leicht einen Teil seines Kristallw. Ferner ist es den Vff. gelungen, gänzlich gleichartige Mischkristalle von Ammoniumalaun, in welchem ein Teil des Al durch Th ersetzt war, zu erhalten, wobei die Substitution in veränderlichen Verhältnissen stattfindet. Andererseits konnte festgestellt werden, daß eine übersättigte Lsg. von Ammoniumalaun durch Impfen mit $Tl_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8 H_2O$ eine Kristallisation von $Al_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 + 8 H_2O$ ergibt, woraus ersichtlich ist, daß Al unter anormalen Bedingungen Verbb. geben kann, welche das Th unter normalen Bedingungen gibt. Diese Resultate beweisen, daß Lockes Mißtrauen gegen das periodische System auf Grund seiner Ergebnisse unbegründet war (vgl. vorstehendes Referat). *Tl.*

Th. Fischer und R. Benzian. Über Thalliumdoppelcyanide [1]). — I. *Ferrocyanthallium*, $Tl_4Fe(CN)_6 + 2 H_2O$, aus heißen konz. Lsgg. von Thallosulfat und Ferrocyankalium, kleine, stark glänzende, gelbe Körner, aus heißem W. umkristallisierbar; schwer l. in kaltem W., verliert im Luftbade bei 100° sein Kristallw. vollständig, bei Luftabschluß höher erhitzt, zers. es sich zu $Tl(CN)_2$ und anderen Prodd., konz. Säuren bewirken unter HCN-Entw. vollständige Zers. Crookes [2]) diesbezügliche Angaben sind unrichtig. Die von Lamy und Descloizeaux [3]) und von Wyrouboff [4]) erhaltenen größeren Kristalle dürften stark kalihaltig gewesen sein. Ein Doppelsalz $K_4Fe(CN)_6 + K_3TlFe(CN)_6 + 6 H_2O$ kristallisiert in gelben Tafeln. — Das Salz $K_3TlFe(CN)_6$ konnte nicht erhalten werden. — II. *Ferricyanthallium*, $K_2TlFe(CN)_6$, entsteht durch doppelte Umsetzung in einer Lsg. von Ferricyankalium mit Thallosulfat; die Fl. wird tief dunkelrot, fast schwarz, und scheidet im Vakuum über H_2SO_4 dunkelrote mit K_2SO_4 durchsetzte Nadeln ab, die sich beim Versuche, sie umzukristallisieren, in kurzer Zeit in der wäss. Lsg. vollständig zersetzen. Löst man sie in W., welches größere Mengen Ferricyankalium enthält, so erhält man beim Verdunsten der Lsg. granatrote, prismatische Säulen von der Zus. $4 K_3Fe(CN)_6 + 3 K_2TlFe(CN)_6$. Durch Abkühlen einer heißen Lösung von Ferricyankalium und Thallophosphat, $Tl_2HPO_4 + H_2O$, erhält man schwarzrote Nädelchen der Zus. $Tl_4KFe_2(CN)_{12}$, schwer l. in W. In gleicher Weise erhält man aus dem dreibasischen Thallophosphat dunkle, kristallinische Prodd., Gemische von $K_2Tl_4Fe_2(CN)_{12}$ und $K_3Tl_3Fe_2(CN)_{12}$, beide ll. in kaltem W., durch heißes W. sich zers., was durch Zusatz von Ferricyankalium verhindert wird; aus dieser Lsg. kristallisiert stets das obige Doppelsalz aus. Die wäss. Lsgg. aller dieser Salze werden durch Mineralsäuren unter HCN-Entw. zers., durch HCl unter gleichzeitiger Bildung von TlCl. NH_3 scheidet braunes Thallihydrat ab, desgleichen die Hydrate und Carbonate der Alkalien. — III. *Chromicyanthallium.* Durch Kochen einer Lsg. von basischem Chromicyanblei mit einer unzureichenden Menge Thallosulfat erhält man eine

[1]) Chemikerzeit. 26, 49—50. — [2]) Chem. News 3, 303 (1861). — [3]) Ann. chim. phys. [4] 17, 355 (1869). — [4]) Daselbst 16, 280 (1869).

gelbe Fl., welche beim Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 hellgelbe, dicke Tafeln liefert von der Zus. $Tl_3Cr(CN)_6$, *Chromicyanthallium*. Die warme konz. Lsg. dieses Salzes, mit Thallocyanid geschüttelt, liefert eine Fl., die beim Konzentrieren im Vakuum dem obigen Salz isomorphe, hellgelbe Kristalle der Zus. $K_2TlCr(CN)_6$ abscheidet. — IV. *Kobalticyanthallium*, $Tl_3Co(CN)_6$; aus dem Ag-Salz wurde durch eine unzureichende Menge HCl die freie Kobalticyanwasserstoffsäure dargestellt und durch Umkristallisieren aus A. gereinigt. Die wäss. Lsg. der Säure, mit Thallohydratlsg. genau neutralisiert und im Vakuum über H_2SO_4 eingeengt, scheidet gelbliche Krusten von Kristallen der obigen Zus. ab. — Konz. heiße Lsgg. von Kobalticyankalium und zweibasischem Thallophosphat geben beim Abkühlen gelblich weiße, rhombische Täfelchen der Zus. $K_3Tl_3Co_2(CN)_{12}$. *Tl.*

W. O. Rabe und H. Steinmetz. Über Thallioxalate [1]. — Trotz vieler Versuche ist es den Vff. nicht gelungen, normales Thallioxalat darzustellen, sondern es entstanden immer saure Oxalate. Läßt man feuchtes Thallioxydhydrat mit der berechneten Menge Oxalsäure in konz. wäss. Lsg. stehen, so erhält man ein braunes Gemisch von unverändertem Oxyd und weißem, saurem Oxalat. Bei Anwendung von mehr Oxalsäure resultieren weiße, amorphe Körper, mit dem konstanten Verhältnis Tl : C = 1 : 4, aber von verschiedenem Wassergehalt. Konstantere Prodd. erhält man durch Behandeln von frisch gefälltem Oxydhydrat mit einem großen Überschuß kalt gesättigter Oxalsäurelsg. bei 25°; aus der zunächst entstehenden kolloidalen Lsg. scheidet sich bald ein äußerst feinkristallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit A. und Ä. gewaschen und getrocknet, die Zus. $Tl(CO_2)_4H . 3H_2O$ zeigte. Zur Analyse wurde mit SO_2 red. und Tl als Jodür nach Baubigny [2]) bestimmt, die Oxalsäure aber, nach Entfernung des Tl durch NH_3 oder $(NH_4)_2S$, mittels $KMnO_4$ titriert. — Körper mit dem gleichen TlC-Verhältnis, aber mit 3 bis 4 Moll. W., erhält man als saure Oxalate auch aus Thallisalzlsgg. durch Einw. von Oxalsäure. — Beim Fällen von Lsgg. des Oxyds in überschüssiger konz. HNO_3 mit Oxalsäure erhält man ebenfalls saure Oxalate, schleimige Niederschläge von wechselndem Wassergehalt, die sich der Zus. $Tl(CO_2)_5H_2 . 3H_2O$ nähern. — Beim Entwässern aller dieser Prodd. über P_2O_5, konz. H_2SO_4 oder im trockenen Luftstrom bei 58° findet neben der Wasserabgabe Zers. statt. Beim Erhitzen im Röhrchen tritt unter Verpuffung Reduktion zu metallischem Tl ein. In W. und den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wl., lösen sich die sauren Oxalate leicht in konz. KCl- oder Nitritlsg., wahrscheinlich unter Bildung von Chloro- bzw. Nitritooxalaten. Beim Erwärmen mit W. tritt unter CO_2-Entw. Reduktion ein. — Kocht man diese Verbb. oder das Oxydhydrat mit wäss. Oxalsäurelsg., so fällt unter teilweiser Zers. und CO_2-Entw. ein schwerer, feinkristallinischer, gut filtrierbarer Niederschlag aus von der Zus. $Tl_2(CO_2)_4 . 3H_2O$, welcher als Thallosalz der Thallioxalsäure aufzufassen ist. — Ein Ammoniumsalz der Zus. $Tl(CO_2)_4NH_4 . 2NH_3$ erhält man durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine eisgekühlte Aufschlemmung eines sauren Oxalats in A. oder Ä. Die Verb. riecht nach

---

[1]) Ber. 35, 4447—4453. — [2]) Compt. rend. 113, 544; JB. f. 1891, S. 2498.

NH_3 und zers. sich augenblicklich mit W. — Das normale Ammoniumsalz von der Zus. $Tl(CO_2)_4NH_4$ entsteht beim Behandeln des Oxalats mit einer alkoh. NH_3-Lsg. während 1 bis 2 Stdn. bei 45°. Durch gleiche Behandlung mit absolut ätherischer Pyridinlsg. entsteht die Verb. $Tl(CO_2)_4HPy$, während in der Kälte stets mehr Pyridin aufgenommen wird. Die NH_4- und Pyridinverbb. sind eben noch kristallinische, doppelbrechende Substanzen und gegen W. sehr unbeständig. — Ein Derivat des dreifach sauren Thallioxalats erhält man durch Abkühlung eines Gemisches von einfach saurem Oxalat mit dem 10fachen Gewicht einer Lsg. von 6 g Oxalsäure, 9 g Pyridin und 20 g W. auf 0°; das Filtrat scheidet dann bei allmählicher Zugabe von A. und Pyridin (10:1, ebenfalls auf 0° gekühlt) seidenglänzende Flitter ab, deren Ausbeute durch Ätherzusatz vermehrt werden kann. Die Verb. besteht aus linealförmigen, doppelbrechenden Blättchen von der Zus. $Tl(CO_2)_6(HPy)_3$, die sich mit W. nicht bräunen, l. in wäss. Pyridinoxalat, NaOH scheidet braunes Oxyd ab. Die Lsg. in Pyridinoxalat bei etwa 0° mit einer gesättigten absolut-ätherischen NH_3-Lsg. 1 bis 2 Tage lang behandelt, ergibt die ebenfalls kristallinische Verb. $Tl(CO_2)_6(NH_4)_3$. — Von komplexen Eigenschaften kann man beim Tl also nur insofern sprechen, als das Thalliatom die Neigung zeigt, sich mit 4 oder 6 Resten zu umgeben. Die Bildung eines komplexen Ions wird, abgesehen von der Schwerlöslichkeit der Verbb., von dem sehr leicht erfolgenden hydrolytischen Zerfall verhindert, welcher für Thallisalze überhaupt charakteristisch ist. *Tl.*

Beryllium. Magnesium.

G. Wyrouboff. Über die Gewinnung des Berylliums[1]). — Eine ziemlich vollständige Abscheidung des *Berylliums* aus dem Smaragd erzielt man durch das schon von Debray beschriebene, wl. *Doppeloxalat*, $Be_2O_3 . 6(C_2O_3) . 3K_2O$. 100 Tle. W. lösen bei 15° 1,4 Tle. der Verb. Die entsprechenden Oxalate des Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2 bis 3 Tln. ihres Gewichtes an W. Das Mineral wird durch Schmelzen mit KOH aufgeschlossen, die SiO_2 nach der üblichen Methode entfernt, die Chloridlsg. eingedampft und mit Kaliumbioxalat gefällt. Der kristallinische Niederschlag wird mit etwas W. gewaschen. Aus einem Smaragd von Limoges mit 14 Proz. Be wurden auf diese Weise 9 Proz. Be frei von Al und Fe abgeschieden. Da das Doppeloxalat in verd. Säuren ll. ist, so könnte vielleicht die Ausbeute dadurch erhöht werden, daß man die Fl. vor der Fällung neutralisiert oder mit Na-Acetat versetzt. *Dz.*

W. N. Hartley. Bemerkungen über die quantitativen Spektren des Berylliums[2]). — Hierüber wurde bereits berichtet[3]). *Dz.*

H. Lacombe. Über einen Typus der Berylliumverbindungen[4]). — Vf. hat die *Homologen* vom *Typus* A_6Be_4O (A = Säurerest) des von Urbain und Lacombe[5]) dargestellten *basischen Berylliumacetats* dargestellt durch

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 733—734. — [2]) Chem. News 85, 25—26. — [3]) Vgl. JB. f. 1901, S. 410. — [4]) Compt. rend. 134, 772—774. — [5]) Daselbst 133, 876; JB. f. 1901, S. 410.

Einw. der überschüssigen *Fettsäuren* auf $BeCO_3$ bei Ggw. einer Spur W. Alle diese Salze sind flüchtig, die beste Reinigung erzielt man durch Dest. unter vermindertem Druck. Das *Berylliumformiat* sublimiert, ohne zu schmelzen, ist unl. in allen Lösungsmitteln; das *Acetat* schmilzt bei 283 bis 284°, sd. bei 330 bis 331°, verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, bei 19 mm Druck, l. in Chlf.; das *Propionat* schmilzt bei 119 bis 120°, sd. bei 339 bis 341° bei normalem Druck, bei 221° bei 19 mm; das *Isobutyrat* hat Smp. 76°, $Sdp._{760}$ 336 bis 337°, $Sdp._{19}$ 216°; die beiden letzteren sind l. in A., Ä., Bzl., Chlf. usw., kristallisieren schön aus P. Ä. Das normale *Butyrat* und *Isovalerat* sind fl., $Sdp._{19}$ 239 bzw. 254°, ll. in den genannten Lösungsmitteln. Alle diese Verbb. sind unl. in W. bei gewöhnlicher Temperatur und werden in der Hitze durch W. zers. Die durch Mol.-Gew.-Best. auf kryoskopischem Wege sich ergebende Zweiatomigkeit des *Berylliums* genügt nicht, um das Be an die Elemente der Mg-Gruppe anzuschließen; denn das Zn liefert unter gleichen Bedingungen wohl flüchtige, aber normal zusammengesetzte Salze. Es wurde vergeblich versucht, normal zusammengesetzte Salze, wie $(CH_3CO_2)_2Be$, darzustellen; mit den starken Mineralsäuren wurden dagegen nur normale, jedoch teilweise gummöse Salze erhalten. Der Typus A_6Be_4O ist aber trotzdem kein ausschließlich organischer, indem Debray [1]) ein *Ammoniumberylliumdoppelcarbonat* von der Formel $(CO_3)_3Be_4O + 3CO_3(NH_4)_2 + H_2O$, wie auch das entsprechende K-Salz beschrieben hat. *Dz.*

M. E. Pozzi-Escot. Mikrochemischer Nachweis von Magnesium [2]). — Die neuerdings wieder empfohlene Fällung des *Magnesiums* als Phosphat in Ggw. von NH_4Cl ohne Zusatz von NH_3 ist nicht so empfindlich wie die vom Vf. empfohlene Fällung in ammoniakalischer Lsg., liefert aber schöne Kristalle. *Dz.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Über die mikrochemischen Reaktionen des Magnesiums und dessen Nachweis als mellithsaures Ammoniummagnesium [3]). — Bei Fällung des *Magnesiums* mit einer Lsg. von 1 g Phosphorsalz, 4 g NH_4Cl, 2 g Citronensäure, 6 g NH_3 und 250 g W. erhält man den Niederschlag in Prismenform, bei Verwendung einer Lsg. von 1 g Phosphorsalz, 4 g NH_4Cl, 4 g Citronensäure, 10 g NH_3 und 250 g W. in Trapezen oder Oktaëdern. Wird mellithsaures Ammonium mit einer ammoniakalischen Mg-Lsg. abgedampft, so erhält man prachtvolle Kristalle von $C_6(COO)_6 . Mg_2(HH_4)_2$, die sich zum *mikrochemischen Nachweis des Magnesiums* gut eignen. *Dz.*

H. Täubner. Nachweis von Magnesia im Kalkniederschlage bei der Fällung mit Ammoniumoxalat [4]). — Zum *Nachweis von Magnesium im Calciumoxalatniederschlag* wird das Waschwasser mit $AgNO_3$ versetzt. Die nach $MgC_2O_4 + 2AgNO_3 = Mg(NO_3)_2 + Ag_2C_2O_4$ eintretende, durch Zusatz von HNO_3 verschwindende Trübung weist auf eine Verunreinigung durch *Magnesiumoxalat* hin. 1 bis 2 mg desselben sollen durch diese Rk. deutlich nachgewiesen werden. *Dz.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 94 (1855). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 10—11; Ref. Chem. Centr. 73, I, 540. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 126—128; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1175; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. 26, 246.

Homeyer. Über magnesium- und zinksuperoxydhaltige Präparate [1]). Vff. beschreibt die Eigenschaften solcher Prodd., die durch Einw. von Na_2O_2 bzw. BaO_2 auf Mg- oder Zn-Salze entstehen. *Tr.*

G. J. W. Bremer. Die Dichte und die Wärmeausdehnung von Lösungen von Magnesiumchlorid [2]). — In Fortsetzung einer früheren Arbeit [3]) wurden die D. und Wärmeausdehnung von Lsgg. von *Magnesiumchlorid* ermittelt. Für die Lsgg. mit 6,7158, 9,9506, 13,3111 und 20,0004 g $MgCl_2$ in 100 ccm Lsg. wurden bei 0° die DD. 1,0591, 1,0845, 1,1106 und 1,1605 gefunden, und zwischen dem Gehalte p und der D. (d) besteht die Beziehung: $d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$, $\alpha = 9{,}1729 \,.\, 10^{-3}$, $\beta = 5{,}507 \,.\, 10^{-5}$. Zwischen der D. d bei t^0 und d_0 bei 0° besteht die Beziehung: $d = d_0\,(1 - at - bt^2)$. a und b sind mit der Konz. veränderlich, a nimmt zu, b ab mit steigender Konz. Die Ausdehnungskurven der Lsgg. schneiden sich ungefähr in einem Punkte (60°); unterhalb desselben dehnen sich die konzentrierteren, oberhalb die verdünnteren stärker aus. Diese und die früheren Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit dem Befund von Tammann, daß die Auflösung einer Substanz in W. den gleichen Erfolg wie die Ausübung eines äußeren Druckes hat. *Dz.*

H. Erdmann. Über das Verhalten des Chlormagnesiums im Flußwasser [4]). — Untersuchungen des Vfs. über *die Abwässer von Chlorkaliumfabriken* führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Das *Flußwasser* reichert sich im Gebiete der Kalilager nicht selten mit *Magnesiumchlorid* an, ohne daß Industriewässer hineingelangen. 2. Mit steigendem $MgCl_2$-Gehalt eines Flußwassers beobachtet man nicht selten eine Abnahme des Gesamtrückstandes. 3. Bei steigendem Flußwasserstande kann eine Steigerung der Härte eintreten, wenn durch das Schwellwasser schwere Salzlaugen aufgerührt werden, die in Vertiefungen des Flußbettes ruhten. 4. Falls keine neuen Zuflüsse hinzukommen, nimmt die Härte $MgCl_2$-haltiger Gewässer stromabwärts ziemlich schnell ab. — Vf. hat auch eine Reihe von Laboratoriumsversuchen über die *Selbstreinigung der Flüsse* durchgeführt und weist hierbei auf den Einfluß der Spaltung der *Cellulose* in CH_4 und CO_2 und der Reduktion der in W. gelösten und suspendierten Sulfate hin. *Dz.*

Otto Pfeiffer. Über das Verhalten des Chlormagnesiums im Flußwasser [5]). — Vf. kritisiert die Mitteilungen Erdmanns [6]) über das Verhalten des *Magnesiumchlorids* im Flußwasser. Er kommt zu dem Schluß, daß es verfrüht sei, von der *Selbstreinigung der Flüsse* von $MgCl_2$ als einer allgemeinen Erscheinung zu sprechen. *Dz.*

H. Ost. Das Verhalten des Chlormagnesiums im Dampfkessel [7]). — Über die Angriffe von Salzlsgg. auf Fe hat A. Wagner [8]) Versuche durchgeführt. Nach den Versuchen des Vfs. ist beim Kochen verd. Lsgg. von *Magnesiumchlorid* im Destillat keine HCl nachzuweisen. Versuche

---

1) Apoth.-Zeitg. **17**, 697. — 2) Arch. néerland. sc. exact et nat. [2] **6**, 455—470; Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 59—74. — 3) Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 268; JB. f. 1888, S. 229. — 4) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 449—455. — 5) Daselbst, S. 845—847. — 6) Vgl. vorstehendes Referat. — 7) Chemikerzeit. **26**, 819—822. — 8) Dingl. pol. J. **218**, 70 (1875).

in einem Versuchskessel aus Kruppschem Siemens-Martin-Flußeisen zeigten, daß beim Erhitzen von Lsgg. von $MgCl_2$, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaCl_2$ und $MgSO_4$ ziemlich gleichviel Fe_3O_4 gebildet wird, Fe aber nur bei Ggw. von Mg-Salzen in Lsg. geht. Die Auflösung des Fe kommt durch Umsetzung neutraler Mg-Salzlsgg. mit dem FeO des Fe_3O_4 zustande. Die stattfindenden umkehrbaren Rkk.: $MgCl_2 + Fe(OH)_2 \rightleftarrows FeCl_2 + Mg(OH)_2$ und $MgSO_4 + Fe(OH)_2 \rightleftarrows FeSO_4 + Mg(OH)_2$ verlaufen infolge der basischeren Eigenschaften der Magnesia wesentlich in der Richtung von rechts nach links. Die verschiedenen *Eisensorten* entwickeln bei 100° mit den angegebenen Salzlsgg. und Alaunlsg. H, am stärksten mit $MgCl_2$-Lsg. Durch *Calciumsalze* wird die eisenlösende Wirkung des Mg-Salzes aufgehoben. Schon weniger als der vierte Tl. der dem $MgCl_2$ äquivalenten Menge an $CaCO_3$ genügt zur Aufhebung der Auflösung des Fe. Bei Kesseln mit 5 atm. muß das Verhältnis ungefähr $2^1/_2$ Tle. $MgCl_2$: 1 Tl. $CaCO_3$ sein. Vf. ermittelt 30° Härte als die oberste Grenze für die Verwendbarkeit des W. zur *Kesselspeisung*. *Dz.*

H. Ost. Das Verhalten von Salzlösungen gegen Kupfer und gegen Eisen bei Anwesenheit von Kupfer[1]). — Beim Erhitzen der Lsgg. von $MgCl_2$, NaCl und Na_2SO_4 im *Kupferkessel* auf 10 atm. wurde nur durch die beiden ersten Salze Cu gelöst. Auch *Kupferoxydul* oder ein Gemisch von Cu und CuO wird von Lsgg. der *Alkalimetallchloride* und *Erdalkalimetallchloride* bei 100° erheblich gelöst. Die entsprechenden *Sulfate*, auch $MgSO_4$, lösen Cu_2O nicht. Das in Cu-Kesseln bei 10 atm. in Lsg. gehende Cu stammt daher, daß die Kesselwandungen nicht vollständig oxydulfrei sind. In Berührung mit Fe wird Cu widerstandsfähiger gegen Chemikalien; hingegen wird *Eisen* entsprechend leichter angegriffen. Die Auflösung des Fe durch $MgCl_2$ ist aber nicht größer als in Abwesenheit von Cu. Blankes Cu ist bei Ausschluß von Luft gegen Salzlsgg. beständig. Die durch das NaCl des *Seewassers* bewirkte Korrosion des Kupfers wird durch Verzinnen nicht verhindert. *Dz.*

Walther Feld. Über das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel[2]). — Im Gegensatz zu Ost[3]) faßt Vf. die Einw. von *Magnesiumsalzen* auf Metalle als primären Vorgang auf. Die Versuchsresultate von Ost werden kritisch besprochen, die Schlußfolgerungen teilweise modifiziert. *Dz.*

Kosmann. Das Verhalten von Chlormagnesium im Dampfkessel[4]). — Bezugnehmend auf die Mitteilungen von Ost[5]) bemerkt Vf., daß die chemisch-physikalischen Ursachen des verschiedenen Verhaltens der *Calcium-* und *Magnesium-*Salze gegen *Eisen* und *Kupfer* in dem thermischen Verhalten, in der Lösungswärme der kritischen Salze, der Oxydationswärme und spez. Wärme der Metalle und Hydroxyde, liegen. Dies wird zahlenmäßig zu begründen versucht. Als die Ursache der Wirkungsfähigkeit der kaustischen Salze wird deren Eigenschaft als ungesättigte Verbb., ihre chemische Restenergie, angesehen. *Dz.*

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 845—847; vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Chemikerzeit. **26**, 1099—1101. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Chemikerzeit. **26**, 1176. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate.

Calcium.

Otto Ruff und Wilhelm Plato. Zur Darstellung des Calciums[1]. — Die Versuche der Vff. führten zu zwei Vorschriften zur *Darst. des Calciums*. Das dargestellte Ca ist rein weiß, von der Härte 2,2 bis 2,5, weicher als Au und Bi und etwas härter als Pb, D. 1,59, Smp. etwa 780°, mit einem Gehalt von 99,2 bis 99,3 Proz. Ca. *Darst. im Kleinen*: 100 Tle. wasserfreies $CaCl_2$ werden mit 16,5 Tln. CaF_2 zusammengeschmolzen, die Schmelze zu einem groben Pulver zerkleinert, dieses in einem Porzellan- oder Kohletiegel vor dem Gebläse eingeschmolzen und bei 800° elektrolysiert. Als Anode dient ein 14 mm dicker Stab aus Retortengraphit, als Kathode ein Eisendraht von 2 mm Stärke. Stromstärke 8 Amp., Elektrodenspannung 8 Volt. *Darst. im Großen*: In einem von Muthmann[2]) angegebenen App. schm. man mit Hilfe eines Glühstäbchens aus Retortengraphit und unter Verwendung eines Gleich- oder besser Wechselstromes von etwa 45 Amp. und 60 Volt das $CaCl_2 . CaF_2$-Gemisch und elektrolysiert (nach Entfernung des Stäbchens) mit 30 Volt und 18 bis 30 Amp. Die Vorzüge, die diese Schmelze zur Darst. von Ca bietet, machen sich auch bei der Darst. von kristallisiertem Ca nach Moissan geltend. *Dz.*

Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem. Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums[3]). — Zur *Darst. von Calcium* benutzten Vff. einen von Borchers angegebenen App., in welchem bei Benutzung einer kleinen Kathode gegenüber einer großen Anode und bei mäßiger, aber deutlicher Rotglut der Schmelze ($CaCl_2$) Ca in schwammigem Zustande an der Kathode abgeschieden wurde. Wurde der Metallschwamm mit einer breitbackigen Zange zusammengepreßt, so resultierte eine dichte, nach dem Erkalten auf den Schnittflächen weißmetallglänzende Masse mit einem Gehalt von etwa 90 Proz. Ca. Der verwendete App. wird näher beschrieben. Durch Zusammenschmelzen des Rohcalciums unter Luftabschluß kann das eingeschlossene $CaCl_2$ entfernt werden. Dabei wurde nach dem Erkalten der Schmelze eine auf dem Ca lagernde kristallinische, rote Salzschicht beobachtet, welche aus *Calciumchlorür*, CaCl, besteht. *Dz.*

Kurt Arndt. Die Gewinnung metallischen Calciums[4]). — Zwecks *Darst. von Calcium* wurde ein eiserner Tiegel mit Chamotte ausgekleidet, auf den Boden eine Schicht Flußspat gebracht, als Anode ein Kohlenstab, als Kathode ein dicker Eisendraht verwendet, der bis auf etwa 4 cm von seinem unteren Ende von einem Porzellanrohr umgeben war. Die Elektrolyse des $CaCl_2$ wurde mit einem Strom von 20 bis 25 Amp. durchgeführt. Es wurden nach dem Zerschlagen der Schmelze größere Stücke von Ca erhalten, die sich leicht hämmern und feilen lassen, von körnigem Bruch sind und 99 Proz. Ca enthalten. Fe und Al war nicht vorhanden, von Si 0,1 Proz. *Dz.*

W. Borchers und L. Stockem. Zu den Mitteilungen des Herrn Kurt Arndt über die Gewinnung des metallischen Calciums[5]). —

---

[1]) Ber. 35, 3612—3619. — [2]) Ann. Chem. 320, 231. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 757—758. — [4]) Daselbst, S. 861. — [5]) Daselbst, S. 938.

Bezugnehmend auf die Mitteilungen von Arndt[1]) und Ruff u. Plato[1]) bemerken die Vff., daß die App. und Verfahren dieser Forscher lediglich die schon von Bunsen und Matthiessen festgestellten Bedingungen zur elektrolytischen Abscheiduung des *Calciums* erfüllen; die Arbeitsweise von Ruff und Plato könne keine günstigeren Resultate ergeben als diese Verfahren; denn in den App. von Bunsen und Matthiessen, von Arndt und von Ruff u. Plato befinde sich während der Elektrolyse Ca oberhalb seines Smp. mit einem so großen Überschuss von $CaCl_2$ in Berührung, daß eine dauernde schnelle Chlorürbildung unvermeidlich sei. *Dz.*

Theodore William Richards. Neubestimmung des Atomgewichts von Calcium[2]). — Die Bestimmung des *Atomgewichts von Calcium* führte Vf. durch Analyse des $CaCl_2$ aus. Amerikanischer und italienischer Marmor wurde in $Ca(NO_3)_2$, dieses nach wiederholtem Umkristallisieren mittels Ammoniumcarbonat in $CaCO_3$ und dieses in $CaCl_2$ übergeführt. Nach viermaligem Umkristallisieren wurde das *Calciumchlorid* getrocknet, durch Erhitzen im HCl-Strom im Porzellanrohr eine eventuell vorhandene Spur SiO_2 unl. gemacht, nochmals gelöst, filtriert und wieder zweimal umkristallisiert. In dem im mit etwas HCl versetzten N-Strom bei heller Rotglut getrockneten $CaCl_2$ wurde nun das Cl mittels $AgNO_3$ bestimmt. Aus den gefundenen Werten berechnet sich das Atomgewicht des Ca, bezogen auf O = 16,000, Cl = 35,455, zu 40,126. Diese Zahl stimmt mit dem von Hinrichsen[3]) ermittelten Werte (40,142) gut überein. *Dz.*

F. Willy Hinrichsen. Über das Verbindungsgewicht des Calciums. II[4]). — Die Bestimmung des *Verbindungsgewichts des Calciums* durch Glühen von reinem Doppelspat führte[5]) im Mittel zu der Zahl Ca = 40,142. Vf. führte nun Bestimmungen mit russischem *Doppelspat* aus, dessen Analyse Verunreinigungen von 0,012 Proz. SiO_2 und 0,054 Proz. Fe ergab. Das Glühen wurde wieder im elektrischen Ofen von Timme durchgeführt. Es ergaben sich die Werte Ca = 40,139, 40,136. Beim Glühen in offenen Tiegeln bei 1200 bis 1400° wurde eine geringe *Sublimation des Kalks* beobachtet. Richards[6]) fand aus der Analyse von reinem $CaCl_2$ den Wert Ca = 40,126. Die von der Atomgewichts-Kommission angenommene Zahl Ca = 40,1 kann als absolut sicher gelten. *Dz.*

W. Pagirew. Über die Bestimmung von Calcium als Calciumoxalat[7]). — Wenn man *Ca* durch Zusatz von $(NH_4)_2C_2O_4$ als Ca-Oxalat fällt, erhält man einen sehr feinkristallinischen Niederschlag, der viel Zeit zum Absetzen braucht (mindestens 12 Stdn.) und dann durch das Filter geht. Vf. fand, daß man viel größere Kristalle erhält, wenn man zur Lsg. des Ca-Salzes zuerst Oxalsäure im Überschuß und dann NH_4OH zusetzt. Die Kristalle lassen sich dann, schon nach einem Stehen von weniger als 4 Stdn., viel besser filtrieren. Das Ca-Oxalat scheidet sich mit

---

[1]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 271—274; Amer. Chem. Soc. J. **24**, 374—377. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **39**, 311; JB. f. 1901, S. 414. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 746—749. — [5]) Daselbst **39**, 311; JB. f. 1901, S. 414. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **22**, 72; vgl. auch vorstehendes Referat. — [7]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 195—199.

3 Moll. H_2O ab, das bei 100° getrocknete Salz hat die Zus. $CaC_2O_4 + H_2O$. *Lw.*

F. B. Guthrie und C. R. Barker. Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Kalks[1]). — Bei der Bestimmung des *Kalks* wird der, wie üblich, gefällte oxalsaure Kalk durch schwaches Erhitzen mit gepulvertem NH_4NO_3 in CaO umgewandelt, wobei das Erhitzen auf dem Gebläse überflüssig ist. *Dz.*

Henri Moissan. Über einige Eigenschaften des geschmolzenen Kalks[2]). — Die Ggw. von SiO_2 und Al_2O_3 im *Kalk* erniedrigen dessen Smp. Durch Brennen von Marmor stellte Vf. reinen, Si-freien Kalk her, der nur Spuren von Al und Fe enthielt. Dieser konnte im Ofen von Deville und Debray bei Verwendung von fast trockenem O und H nicht zum Schmelzen gebracht werden. Wurden aber die beiden Gase im Verhältnis von 2 Voll. H : 1 Vol. O gemischt und das durch ein enges Rohr austretende Gemisch entzündet, so konnte eine kleine Menge CaO zum Schmelzen gebracht werden. In einem mit $C_2H_2 + O$ oder $CO + O$ erhitzten Ofen konnte CaO nicht geschmolzen werden. H. Davy zeigte zuerst, daß man CaO im elektrischen Lichtbogen schmelzen könne. Dies gelingt sehr leicht im elektrischen Ofen des Vfs., wobei der CaO bald zum Sieden kommt, mit einem Strom von 300 Amp. und 50 bis 70 Volt. Durch Einw. eines Lichtbogens von 1000 Amp. auf einen Kalkblock erhält man durch Verflüchtigung des CaO eine Vertiefung, die sich als Tiegel für Versuche mit geschmolzenem CaO verwenden läßt. 500 g CaO lassen sich darin zum Schmelzen und Sieden bringen. Läßt man das Sieden 10 Min. lang anhalten, so erhält man an den kälteren Stellen des Ofens 2 bis 3 mm lange, würfel- oder nadelförmige, durchsichtige *Kristalle von Kalk*; D. 3,40 gegenüber D. 3,30 des aus Marmor bei 1500° hergestellten CaO, was auf eine Polymerisation schließen läßt. Die Kristalle sind einfach brechend und dimorph. Die *Neutralisationswärme* des *kristallisierten Calciumoxyds* ist die gleiche wie die des *geschmolzenen* (amorphen) CaO. Bei Einw. von C (*Graphit*) auf geschmolzenes CaO erfolgt die Rk.: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Bei anhaltender Einw. und Überschuß von CaO erfolgt $CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO$. *Silicium* reagiert unter Bildung von SiO_2, welches in Form von Kugeln mit kristallinischem Bruch erhalten wird oder bei längerer Einw. ein basisches Silikat liefert. *Bor* liefert Kugeln von geschmolzenem B neben Kristallen von *Calciumborid*, CaB_6, bei längerer Einw. Borat. Mit *Titan* bildet der geschmolzene CaO Calciumtitanat, *Chrom* das gut kristallisierte *Doppelsalz*, $4CaO.Cr_2O_3$; bei Ggw. von Luft bildet sich etwas Chromat. *Mangan* verwandelt sich in MnO, ebenso werden auch *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* oxydiert. Durch *Platin* wird der geschmolzene Kalk rauchbraun gefärbt. Bei rascher Abkühlung entstehen in der geschmolzenen Masse kleine Kanäle, durch welche die Pt-Dämpfe entwichen sind. Die Bildung dieser Kanäle weist darauf hin, daß das flüssige CaO vor dem Erstarren in einen zähflüssigen Zustand übergeht. Das Pt scheidet sich zum Teil in mehreren mm-langen Kristallen aus. Das sd. Pt löst 2,5 bis 3 Proz. Ca auf. *Dz.*

---

[1]) Chem. News **86**, 208. — [2]) Compt. rend. **134**, 136—142; Bull. soc. chim. [3] **27**, 660—666; Ann. chim. phys. [7] **26**, 280—288.

André Brochet und Georges Ranson in Paris. Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 129324][1]). — *Erdalkalisulfide* werden in wäss. Lsg. in einer mit Diaphragma versehenen Zelle elektrolysiert, wobei man die Konz. der Anodenfl. nicht unter 90 g Sulfid auf 1 Liter sinken läßt. Bei eintretender Verarmung des Elektrolyten werden l. Chloride zugesetzt. Diese machen die vorher unl. Eisenanode l., zum Zwecke der Überführung des noch gelösten Erdalkalisulfids in das *Hydroxyd* unter Abscheidung von *S* und *Schwefelmetall.* *Gthr.*

Dr. Wilhelm Michaelis in Berlin. Verfahren zur Herstellung von gelöschtem Kalk. [D. R.-P. Nr. 128050][2]). — Ein Gemisch von *Kalkbrei* und staubförmigem *Kalkhydrat*, welches ungelöschte Kalkpartikel enthält, wird in Druckkesseln der Einw. von hochgespanntem Wasserdampf ausgesetzt. *Gthr.*

George François Jaubert in Paris. Verfahren zur Darstellung der Erdalkalisuperoxydhydrate. [D. R.-P. Nr. 128418][3]). — Durch Einw. einer Erdalkalisulfidlsg. auf eine Alkalisuperoxydhydratlsg. entsteht das entsprechende *Erdalkalisuperoxydhydrat.* *Gthr.*

George François Jaubert in Paris. Verfahren zur Darstellung der Superoxyde der Erdalkali- und Erdmetalle. [D. R.-P. Nr. 128617][4]). — Gemische von *Natriumsuperoxyd* mit Hydraten eines Erdalkali- oder Erdmetalles, in Cylinderform gepreßt, werden in Eiswasser geworfen, wobei nach Entw. von wenig O das *Hydrat* des *Erdalkali-* bzw. *Erdmetallsuperoxyds* entsteht, das gewaschen und getrocknet wird. *Gthr.*

George François Jaubert in Paris. Verfahren zur Darstellung von Calciumsuperoxydhydrat. [D. R.-P. Nr. 132706][5]). — Man behandelt eine Mischung von gelöschtem Kalk und Natriumsuperoxydhydrat mit wenig W. oder Kalkmilch mit einer Lsg. von Natriumsuperoxydhydrat. Die entstehende Ätznatronlsg. wird abfiltriert. *Gthr.*

Julius Meyer. Über die Polyhalogenverbindungen der Erdalkalien[6]). — Nach Wells und Wheeler[7]) bilden die Alkalien feste Polyjodide von der Form MeX_3 und MeX_5, und die Chloride und Bromide der Gruppe verhalten sich ganz ähnlich. Vf. hat die *Löslichkeit von Jod in den Chloriden und Bromiden* untersucht. Die Löslichkeit von J in reinem W. bei mittlerer Temperatur ist 0,0142. Von 100 ccm der 10%igen Lsgg. werden gelöst:

	Cl_2	Br_2	J_2
Ba	0,067	0,231	6,541 g J
Sr	0,066	0,270	6,616 g „
Ca	0,078	0,274	8,062 g „
Temperatur	18,5	13,5	13,5°

Die Lsgg. der Chloride und Bromide nehmen daher auch mehr J auf als reines W. Um festzustellen, ob die Lsgg. das Halogen chemisch gebunden oder physikalisch gelöst enthalten, wurde die kryoskopische Methode angewendet. Die *Gefrierpunkte* der Lsgg. werden durch Zusatz von Halogen nur in äußerst geringem Maße verändert. Die Resultate

[1]) Patentbl. 23, 685. — [2]) Daselbst, S. 505. — [3]) Daselbst, S. 428. — [4]) Daselbst, S. 1091. — [5]) Daselbst, S. 1136. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 113—121. — [7]) Daselbst 1, 85, 442; JB. f. 1892, S. 671.

sind in Tabellen zusammengestellt. Es entsteht in erster Linie eine *Polyhalogenverb.* von der Formel Me_2X_4. Die *Polyjodide* der Erdalkalien konnten auch in festem Zustande dargestellt werden. *Calciumtetrajodid*, CaJ_4, wurde aus gepulvertem J und CaJ_2 erhalten. Kristallinische Masse, die das Licht mit grünem Metallglanz reflektiert. Die Verb. gibt auch bei 100° keine Joddämpfe ab, es liegt also kein mechanisches Gemenge vor. *Strontiumtetrajodid* und *Baryumtetrajodid* verhalten sich wie CaJ_4. Die drei Tetrajodide lösen sich in W. mit rotbrauner Farbe. Aus den Lsgg. und den festen Verbb. können durch CS_2, Chlf. usw. 2 Atome J extrahiert werden. Schmilzt man die normalen Jodide mit 2, 3 und 4 Moll. J, so erhält man kristallinische, den Tetrajodiden ähnliche Massen von der Zus. $M''J_6$, $M''J_8$ und $M''J_{10}$. Mit überschüssigem W. zerfallen diese unter Bildung von Tetrajodid und J. Die höheren *Bromide* der Erdalkalien scheinen noch unbeständiger zu sein wie die Tetrabromide. Während in den Lsgg. die *Polyhaloide* als chemische Verbb. vorliegen, kann man die festen Polyjodide besser als Mol.-Verbb. von $Me''J_2$ und nJ_2 betrachten. *Dz.*

Hugo Ditz. Weiterer Beitrag zur Kenntnis des Chlorkalks [1]. — Die von von Tiesenholt [2] aufgestellte Ansicht über die Bildung des *Chlorkalks* wird von ihm durch die Gleichung $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$ ausgedrückt, nach welcher ein umkehrbarer Vorgang stattfinden und das Prod. $CaCl_2$ enthalten solle. Die aufgestellte Bildungsgleichung wird auf Grund der Untersuchungen [3] des Vfs. kritisch besprochen. Der nach denselben unter bestimmten Bedingungen entstehende Chlorkalk (1) von der Zus. $CaO.Ca\!<\!{Cl \atop OCl}.H_2O + H_2O$ verliert über H_2SO_4 oder beim Erhitzen bis 100° 1 Mol. H_2O, ohne dabei O oder Cl abzugeben, zers. sich beim weiteren Erhitzen (zwischen 150 bis 180°) im trockenen Luftstrom gemäß $CaO.Ca\!<\!{Cl \atop OCl}.H_2O = CaO.CaCl_2.H_2O + O$; der Rückstand gibt dann bei Rotglut das noch vorhandene 1 Mol. H_2O ab. Bei Annahme der von Tiesenholt aufgestellten Gleichung müßte der Chlorkalk (1) zusammengesetzt sein nach: $2\,CaO.H_2O + Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$. Da der Chlorkalk (1) aber die Hälfte des vorhandenen W. unter 100° bzw. über H_2SO_4 abgibt, so kann die ihm nach v. Tiesenholt zukommende Zus. mit den experimentellen Tatsachen nicht in Übereinstimmung gebracht werden; denn weder $Ca(OH)_2$ noch $CaCl_2.2\,H_2O$ könnten unter diesen Bedingungen das Hydratwasser abgeben. Bei Annahme der v. Tiesenholtschen Bildungsgleichung könnte eine Wasserabgabe erst beim Erhitzen auf eine Temperatur über 200° stattfinden. Tatsächlich gibt aber nach den Untersuchungen des Vfs. *jeder* Chlorkalk in dem Temperaturintervall bis 100° bzw. bis 180° bedeutende Mengen W. ab, der Chlorkalk (1) ohne gleichzeitige Chlorabgabe, die höher chlorierten Chlorkalke unter gleichzeitiger Entbindung größerer Mengen Cl. Die Annahme von freiem $CaCl_2$ neben $Ca(OCl)_2$ im festen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 749—755. — [2]) J. pr. Chem. [2] 63, 30. Chemikerzeit. 25, 542; JB. f. 1901, S. 234. — [3]) Chemikerzeit 22, 7; JB. f. 1898, S. 609; Zeitschr. angew. Chem. 14, 3, 25, 49, 105; JB. f. 1901, S. 41.

Chlorkalk gestattet aber auch in keiner Weise eine Erklärung für das gänzlich verschiedene Verhalten des Chlorkalks (1) gegenüber jenem der höherprozentigen Chlorkalktypen beim Erhitzen im trockenen Luftstrom. Sie gibt keinerlei Erklärung für den Umstand, daß der Chlorkalk (1) sich hierbei nur unter Abgabe von O zers. (vom W. abgesehen), während die höherprozentigen Chlorkalke neben O auch Cl in bestimmten Verhältnissen abgeben. Alle diese Gründe führen zum Schluß, daß die von v. Tiesenholt für den Chlorkalk aufgestellte Bildungsgleichung unrichtig ist. *Ds.*

W. v. Tiesenholt. Über die Zusammensetzung des Chlorkalks[1]. — Vf. hat gelegentlich seiner Arbeit[2] über die Einw. von HOCl auf Metallchloride für die Bildung des *Chlorkalks* die Gleichung $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$ aufgestellt. Der Ausgangspunkt seiner Auffassung war die Rk. zwischen NaCl und HOCl: $NaCl + HOCl = NaOH + Cl_2$, welche eine umgekehrte Rk. des Cl auf NaOH ist. Die Einwände Foersters[3] gegen diese Rk. werden durch Angabe von durchgeführten Versuchen, bei welchen das bei der Einw. von wäss. HOCl auf konz. NaCl-Lsg. entstehende Cl nach Extraktion mittels CCl_4 ermittelt wurde, zu widerlegen versucht. Um die Anwesenheit von $Ca(OCl)_2$ im festen Chlorkalk zu beweisen, wurde das käufliche Prod. mit alkoholhaltigem Chlf. wiederholt extrahiert und die durch die Extrakte aus angesäuerter KJ-Lsg. frei gemachten J-Mengen mittels $^1/_{10}$ n-$Na_2S_2O_3$ titriert. Durch die Einw. von W. auf Chlorkalk entsteht durch Hydrolyse HOCl, welche mit A. den Ester C_2H_5OCl bildet. Bei Anwendung von wasserfreiem Chlf. und A. und bei 110° getrocknetem Chlorkalk findet keine Hydrolyse statt, und der A. ist auf Chlorkalk ohne Wirkung. Während z. B. mit ungetrocknetem A. und Chlf. (5 Tle. A. und 95 Tle. Chlf.) 23,88 Proz. Cl extrahiert wurden, wurden mit entwässertem A.-Chlf.-Gemisch nur 10,16 Proz. extrahiert. *(Durch diese Versuche ist der Beweis für die Anwesenheit von $Ca(OCl)_2$ im Chlorkalk wohl schwerlich erbracht; denn auf 1 bis 2 g Chlorkalk wurden 500 ccm des Gemisches verwendet; ohne Trocknung desselben wurde dadurch bei Annahme von nur 0,5 Proz. H_2O-Gehalt mehr als 3 g H_2O dem Chlorkalk zugeführt. Es könnte also eine teilweise Zers. desselben in $CaCl_2$, $Ca(OCl)_2$ und $Ca(OH)_2$ stattfinden und dann erst durch Hydrolyse von $Ca(OCl)_2$, HOCl abgespalten werden. D. Ref.)* Weitere Versuche wurden durchgeführt bezüglich der Chlorentw. beim Erhitzen des Chlorkalks. Die Tatsache, daß bei seinen Versuchen durch Zusatz von W. die Chlorentw. befördert wird, bei den Versuchen von Ditz[4] die Chlorabsorption erhöht wird, führt Vf. auf die Bildung und Zers. verschiedener Hydrate des $CaCl_2$ zurück. *(Die vermehrte Chlorabsorption nach Zusatz von W. ist auf die Zers. von $CaO \cdot Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O$ in $Ca{<}^{Cl}_{OCl} \cdot H_2O + Ca(OH)_2$ zurückzuführen; letzteres nimmt neue Mengen Cl auf. D. Ref.)* Schließlich werden noch Versuche mit Mischungen aus dem durch Einw. von Cl_2O auf $CaCl_2$ hergestellten Prod. und $CaCl_2$ angestellt und speziell die Zers. dieser Gemische mit CO_2 untersucht. Vf. kommt schließlich zu

[1] J. pr. Chem. [2] 65, 512—527; J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 666—683. — [2] J. pr. Chem. [2] 63, 30; JB. f. 1901, S. 234 (vgl. vorstehendes Ref.). — [3] J. pr. Chem. [2] 63, 165; JB. f. 1901, S. 235. — [4] Zeitschr. angew. Chem. 14, 3, 25, 49, 105; JB. f. 1901, S. 415.

der Folgerung, daß zwischen einem Gemisch von trockenem $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ und Chlorkalk kein Unterschied zu finden ist [1]. *Dz.*

F. Winteler. Die Bildung des Chlorkalks unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes [2]. — Vollkommen trockenes Cl wirkt auf vollkommen trockenes (auf 120° erhitztes) Kalkhydrat nicht ein, wie dies schon von Graham, Tschingianjang, Fricke und Reimer angegeben und neuerdings auch von H. Ditz [3] nachgewiesen wurde. Vf. hat diese Tatsache wieder bestätigt und schließt daraus, daß Cl-Gas nicht direkt auf $Ca(OH)_2$ einwirkt, sondern zuerst mit W. ein Intermediärprod., Chlorwasser, bildet, welches die Fähigkeit, weiterhin mit $Ca(OH)_2$ den *Chlorkalk* zu bilden, besitzt. Im Chlorwasser besteht das Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HOCl$. Bei Einw. von feuchtem Cl auf $Ca(OH)_2$ oder von trockenem Cl auf feuchtes $Ca(OH)_2$ sind die beiden Prodd. der Hydrolyse HCl und HOCl die eigentlichen Reagenzien. Nach Ansicht des Vfs. kann also Chlorkalk die folgenden Verbb. enthalten: $Ca{<}^{OH}_{Cl}$, $Ca{<}^{OCl}_{OH}$, $Ca{<}^{Cl}_{Cl}$, $Ca{<}^{OCl}_{OCl}$, in Absättigung begriffene freie HOCl, $Ca{<}^{OCl}_{Cl}$ und $Ca(OH)_2$. Durch Abkühlung einer konz. Chlorkalklsg. in einer Kältemischung erhielt Vf. federähnliche Kristalle, die nach ihm aus Calciumoxychlorid bestehen. Auf ähnlichem Wege hatte Kingzett [4] 25 mm lange Kristalle erhalten, die er aber als kristallisiertes Hypochlorit ansprach. *(Ähnliche Kristalle wurden von Ditz [5] bei der Einw. von Cl auf Kalkhydrat bei niedriger Temperatur in geringer Menge beobachtet. D. Ref.)* Vf. zieht aus seiner Beobachtung den Schluß, daß Calciumoxychlorid im Chlorkalk enthalten ist. *(Angenommen, daß tatsächlich aus der Chlorkalklsg. Kristalle von Calciumoxychlorid erhalten wurden, so ist dies ebensowenig ein Beweis dafür, daß diese Verb. im festen Chlorkalk enthalten ist, wie die von Kingzett beobachteten Kristalle auch nicht als Beweis gelten können, daß $Ca(OCl)_2$ oder ein Hydrat davon im festen Chlorkalk enthalten sind; denn dieser wird durch überschüssiges W. in $Ca(OCl)_2$, $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ zers., diese Verb. enthält also nur die wäss. Lsg. des Chlorkalks. D. Ref.)* Vf. hat ferner Versuche über die Zers. von Chlorkalk und über die Bildung von Chlorat durchgeführt und bespricht schließlich die Chlorkalkdarst. mittels elektrolytisch erzeugten CO_2-haltigen Cl-Gases. Vf. konnte mit einem Gas mit 42 bis 45 Proz. Cl und 6 Proz. CO_2 bei der Einw. auf $Ca(OH)_2$ mit 0,2 Proz. Feuchtigkeit im Großbetrieb noch ein Prod. mit 36 Proz. aktivem Cl erzeugen. Die Maximaltemperatur während der Chlorierung betrug 32° bei einer Maximallufttemperatur von 19°. *Dz.*

F. Winteler. Die Bildung des Chlorkalks [6]. — Einleitend wird die Wirkung eines CO_2-Gehalts des Cl-Gases auf die Bildung des *Chlorkalks* besprochen; in einem anschließenden geschichtlichen Teile werden die Hypothesen über die Natur des Cl, die Ansichten über die Zus. des Chlorwassers und schließlich eine historische Übersicht über die Theorien der Bildung und Zus. des Chlorkalks gegeben. Der folgende experimentelle Teil

---

[1] Vgl. vorstehendes Referat. — [2] Zeitschr. angew. Chem. **15**, 773—780. — [3] Daselbst **14**, 25; JB. f. 1901, S. 415. — [4] Chem. News **31**, 113; **32**, 21; JB. f. 1875, S. 194. — [5] Zeitschr. angew. Chem. **14**, 10; JB. f. 1901, S. 415. — [6] Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 161—192.

enthält in ausführlicher Darst. die Versuche des Vfs., deren wesentlichste Ergebnisse schon früher [1]) veröffentlicht wurden. *Kohlensäurefreier Ätzkalk* wurde dadurch erhalten, daß 24 Stdn. auf helle Rotglut erhitzter Marmor fast glühend ins W. geworfen und das so erhaltene körnige Hydrat nochmals heller Rotglut ausgesetzt wurde. Die Versuche über die Zers. von Chlorkalk führten zu dem Schluß, daß diese bei zu großer Hydroxylkonz. in $CaCl_2$ und O, bei Anwesenheit von H-Ionen in Chlorat und Chlorid erfolgt. *Dz.*

L. Vanino. Zur Chlorkalkanalyse [2]). — Die vom Vf. bereits veröffentlichte [3]) Tabelle über das Gew. von 1 ccm Cl bei 700 bis 770 mm Barometerstand von 10 bis 25° Temperatur, die bei der gasvolumetrischen *Untersuchung des Chlorkalks* Anwendung findet, wurde bis zu 30° ausgedehnt. Die Methode läßt sich im Scheiblerschen Kohlensäurebestimmungsapp. durchführen. *Dz.*

J. H. van 't Hoff. Die Bildung des natürlichen Anhydrits und der Einfluß der Zeit bei chemischen Umsetzungen [4]). — Die Untersuchung der Umwandlungsbedingungen des *Anhydrits* und seiner Hydrate ergab, daß die Einstellung des Gleichgewichtes mit großer Langsamkeit erfolgt, so daß selbst aus mehrjährigen Beobachtungen gezogene Schlüsse unsicher sind. I. *Bildung des Halbhydrats* $(CaSO_4)_2H_2O$. Der Einfluß der Temperatur auf die Entwässerung des Gipses zu Halbhydrat konnte bei Anwendung von gefälltem Gips und von Lsgg. von Salzen, die kein gemeinsames Ion mit Gips haben, als Lösungsmittel bestimmt werden. Der Sdp. eines Gemisches von Gips und W. steigt bei Zusatz von NaCl und bleibt bei 101,45° (und 758,8 mm) bei weiterem Salzzusatz konstant, infolge Überganges von $CaSO_4 . 2H_2O$ in $(CaSO_4)_2 . H_2O$. Bei Temperaturen von 82,75 bzw. 77,1° entsprechen die Drucke des vom Gips abgegebenen Wasserdampfes 319,8 und 238,4 mm. Bei Anwendung von $MgCl_2$-Lsgg. ließ sich der Druck des Systems $CaSO_4 . 2H_2O–(CaSO_4)_2 . H_2O$ nach Bremer-Frowein bei 50, 25 und 17° bestimmen. Die Umwandlungstemperatur für das System $2CaSO_4 . 2H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2 . 2H_2O + 3H_2O$ ergibt sich bei 107,2°. II. *Bildung des l. Anhydrits,* $(CaSO_4)$. Die Umwandlung der durch Kochen von gebranntem Gips mit überschüssigem W. erhaltenen feinen Nadeln ließ sich bei der dilatometrischen Untersuchung ermitteln und erfolgt bei tieferer Temperatur als die in das Halbhydrat. Das System Gips-Anhydrit hat einen höheren Dampfdruck als Gips-Halbhydrat. Die Umwandlungstemperatur berechnet sich aus den beobachteten Drucken zu 95°; die Umwandlung ist nicht umkehrbar. Die Umwandlungstemperatur des Systems $(CaSO_4)_2 . H_2O \rightleftarrows 2CaSO_4 + H_2O$ berechnet sich zu 47°. Die Bildung des natürlichen Anhydrits, der ein stabiles Gebilde gegenüber dem l. ist, erfolgt unterhalb 100°. In einem Anhange wird auf die wichtige Beziehung hingewiesen, die zwischen dem Auftreten von Verzögerungserscheinungen bei Umwandlungen zwischen festen und flüssigen Phasen und der Natur des Salzes bestehen. Bei Durchführung der Versuche haben die Herren Donnan, Armstrong, Hinrichsen und Weigert mitgewirkt. *Dz.*

---

[1]) Vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 539—544. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **3**, 81; JB. f. 1890, S. 2389. — [4]) Arch. néerl. sc. exact et nat. [2] **6**, 471—489; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 293; vgl. auch JB. f. 1901, S. 417 f.

J. H. van 't Hoff. Über Gips [1]). — Vf. gibt eine einheitliche Übersicht über die mit Armstrong, Weigert und Hinrichsen veröffentlichten Arbeiten über *Gips.* Zum Schluß wird bemerkt, daß die *natürliche Anhydritbildung* durchaus nicht auf höhere Temperaturen oder auf höheren Druck hinweist, sondern es zeigt sich, daß es sich nur um eine Temperatur, die etwas über 30° lag, gehandelt hat. *Dz.*

Paul Rohland. Über den Gips [2]). — Einleitend wird auf die vielen unvollständigen und unrichtigen Angaben über *Gips* in verschiedenen Lehr- und Handbüchern hingewiesen. Anschließend daran werden die fünf Modifikationen des Gipses, besonders die Eigenschaften des sogenannten Stuckgipses, besprochen. Schließlich wird das Vorkommen des Gipses als Hemihydrat im *Kesselstein* erörtert. *Dz.*

George A. Hulett und Lucius A. Allen. Die Löslichkeit des Gipses [3]). — Mit Berücksichtigung der Ergebnisse der Arbeit von Hulett [4]) über den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Löslichkeit haben die Vff. die normale *Löslichkeit des Gipses* bestimmt. Arbeitsweise, App. und die angewendeten analytischen Methoden werden beschrieben. Übersättigte Gipslsgg. wurden im Thermostaten über Gipsplatten so lange gerührt, bis die von Zeit zu Zeit ermittelte *Leitfähigkeit* konstant war. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur Grad	g $CaSO_4$ in 100 ccm der Lsg.	Millimoleküle in 1 Liter	D^{T^0}	λ für T^0	Minuten, in welchen die Leitfähigkeit konstant wurde
0	0,1760 0,1758	12,926	1,001970	0,000945	—
10	0,1931 0,1926	14,177	1,001727	0,001486	90
18	0,2017 0,2015	14,817	1,000590	0,001830	80
25	0,2083 0,2078	15,295	0,999109	0,002206	75
30	0,2092 0,2089	15,361	0,997891	0,002445	60
35	0,2096 0,2096	15,405	0,996122	0,00268	50
40	0,2097 0,2097	15,413	0,99439	0,002845	45
45	0,2086 0,2081	15,310	0,992370	0,003045	60
55	0,2012 0,2007	14,765	0,98796	0,003375	40
65,3	0,1934 0,1930	14,200	0,98256	0,003603	45
75	0,1851 0,1844	13,575	0,977724	—	40
100	0,1624 0,1615	11,900	—	—	—
107	—	(11,390)	—	—	—

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 575—579. — [2]) Chemikerzeit. 26, 804—806. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 667—679. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 37, 385; JB. f. 1901, S. 129.

Das Resultat für 107° ist extrapoliert; diese Temperatur entspricht dem Übergangspunkt in $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$. Die Gewichte sind auf das Vakuum korr. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 40°. *Dz.*

N. A. Orlow. Über die Löslichkeit von Gips in Ggw. von Chlormetallen [1]). — Vf. zeigt, daß $CaCl_2$ die Löslichkeit von Gips erniedrigt, NaCl sie erhöht. Bei 10%igem Gehalt an NaCl wird die Löslichkeit des Gipses konstant, d. h. wächst weiter nicht bedeutend mit Erhöhung der NaCl-Konz. In einer 35- bis 40%igen Lsg. von $CaCl_2$ ist die Löslichkeit des Gipses zehnmal geringer als im reinen W. *Lw.*

A. Rindell. Über die Löslichkeit von Dicalciumphosphat in reinem Wasser [2]). — Frühere Untersuchungen des Vfs. über die Löslichkeit des *Dicalciumphosphats* [3]) in W. ergaben höhere Werte als die von anderen Autoren bestimmten. Die nun nochmals durchgeführten Versuche, deren Ausführung näher beschrieben und deren Resultate in Tabellen angegeben werden, zeigen: Die Konz. der Lsg. wächst mit der Zeit und der Masse des mit einem gegebenen Vol. W. in Berührung befindlichen Salzes. Das Verhältnis $H_3PO_4 : CaO$ in der Lsg. wächst mit der Konz. Durchgeführte Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, daß eine Zers. stattfindet und erst nach längerer Zeit sich das Sättigungsgleichgewicht einstellt. Bei weniger als 10 g Phosphat pro Liter wird die Sättigung erst nach 252 Stdn. erreicht. Das Verhältnis von $H_3PO_4 : CaO$ zeigt einen um so kleineren Wert, je weniger vollständig die Sättigung ist. *Dz.*

H. B. Stocks. Über die Bildung von Calciumcarbonat unter verschiedenen Bedingungen [4]). — Die Photographien von verschiedenen Proben von *Calciumcarbonat*, die erhalten wurden durch Fällung einer Lsg. von $CaCl_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$ in der Kälte oder umgekehrt, durch Fällung mit Na_2CO_3, bei der freiwilligen Zers. von Calciumhydrocarbonat, bei der Einw. von CO_2 auf Kalkwasser ohne bzw. mit Zusatz von Gummi, Leim, Albumin, Agar-Agar, Zucker oder Glycerin, werden besprochen. Auf die Ähnlichkeit einiger natürlicher Abscheidungen mit den künstlich erzeugten wird hingewiesen. *Dz.*

Frank K. Cameron und Atherton Seidell. Löslichkeit von Calciumcarbonat in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte beim Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft [5]). — Die Versuche wurden in ähnlicher Weise durchgeführt wie die von den Vffn. [6]) veröffentlichten über die Löslichkeit des Gipses, und zwar wurde untersucht: die *Löslichkeit von Calciumcarbonat* in Lsgg. von *Natriumchlorid* bei 25°, in Lsgg. von *Natriumsulfat* bei 24°, in NaCl-Lsgg. bei 25° im Kontakt mit *Calciumsulfat* in der festen Phase. Durch die Lsgg. wurde Luft längere Zeit hindurchgeleitet, bis Gleichgewicht vorhanden war und die Lsgg. keine Rk. mit Phenolphtaleïn mehr gaben. Die Löslichkeitskurve von $CaCO_3$ in wäss. Lsgg. von NaCl und im Gleichgewicht mit atm. Luft zeigt ein deutliches Maximum. Anscheinend enthalten unter den eingehaltenen Bedingungen die Lsgg. keine normalen Carbonate. Die Ggw. von Na_2SO_4 ist von großem Einfluß auf die Löslichkeit von $CaCO_3$. Die erhaltenen Lsgg. enthalten nicht nur Hydrocarbonat, sondern auch

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 949—951. — [2]) Compt. rend. **134**, 112—114. — [3]) Helsingfors, 1900. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 527; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1266. — [5]) J. physic. Chemistry **6**, 50—56. — [6]) Vgl. JB. f. 1901, S. 418.

normales Carbonat. Die Löslichkeit des $CaCO_3$ wächst stetig mit zunehmendem Gehalt der Lsg. an Na_2SO_4, bis der Sättigungspunkt dieses Salzes erreicht ist. Bei Ggw. von $CaSO_4$ nimmt die Löslichkeit von $CaCO_3$ bedeutend ab. Mit zunehmender Konz. des NaCl nimmt die Löslichkeit des $CaCO_3$ bis zu einem Maximum zu, nimmt dann plötzlich ab, indem ein Knickpunkt in der Kurve auftritt. Im Gleichgewicht mit atm. Luft enthalten die Lsgg. keine normalen Carbonate. *Ds.*

G. Wyrouboff. Noch einige Worte zur Meigenschen Reaktion[1]). — Zu der Kritik von Panebianco[2]) über die Meigensche Beobachtung der Färbbarkeit des *Calciumcarbonats* mit $Co(NO_3)_2$ bemerkt Vf., daß durch die Einwände Panebiancos über den Verlauf der Rk. der große Wert derselben für die Unterscheidung des Aragonits vom Calcit in keiner Weise geschmälert wird. *Ds.*

Egidio Polacci. Qualitative und quantitative Analyse des saccharoiden Marmors von Carrara[3]). — Dieser *Marmor* bildet eine weiße Masse mit saccharoidem Bruch mit einzelnen blauschwarzen Streifen und erscheint bei entsprechender Vergrößerung aus rhomboëdrischen Kriställchen zusammengesetzt. Die bei der Analyse angewendeten Methoden werden näher beschrieben. Neben 553,80 Tln. CaO und 436,96 Tln. CO_2 enthielt das Prod. in 1000 Tln. 5,8910 MgO, 0,965 P_2O_5, außerdem geringe Mengen Fe, Al, Na, NH_3, SO_3, SiO_2, organische Substanz, N_2O_5, N_2O_3. *Dz.*

H. Svoboda. Altrömische Kalk- und Mörtelmischungen[4]). — Die Untersuchung einer bei Klagenfurt (1898) aufgefundenen *Mosaik*, deren Alter auf 1800 Jahre geschätzt wurde und dem opus tesserarium angehört, ergab, daß außer den eigentlichen Mosaiksteinchen ein Gemenge von fettem Kalk mit wenig feinem Sand und geringem hydraulischen Zusatz verwendet wurde. Die Masse enthielt ferner eine in A. und Ä. l. braune, wachsähnliche Substanz. Die *Mörtellage* eines 1901 in der Nähe desselben Ortes freigelegten römischen Hauses bestand aus einem dünnen Kalkanstrich, einer darauf lagernden 1 bis 2 cm dicken braunen Mörtelschicht, auf die eine 2 bis 3 mm dicke weiße Lage folgte, welche erst die Unterlage für die Wandbemalung bildete. Der braune Mörtel bestand aus einem ziemlich kalkarmen Kalksandgemenge, der weiße Mörtel aus einem sehr kalkreichen Gemisch aus fettem Kalk und weißem Quarzsand. *Ds.*

Henry Moissan und Walther Dilthey. Über das Calciumsilicid, $CaSi_2$[5]). — Die sich widersprechenden Literaturangaben über die Zus. und die Eigenschaften des *Calciumsilicids* veranlaßten die Vff. zu der vorliegenden Untersuchung. In einer an einem Ende geschlossenen, scharf getrockneten Graphitröhre wurde eine Mischung von 35 g reinem CaO und 35 g reinem Si im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 600 Amp. und 60 Volt erhitzt. Die Rk. tritt nach einer Minute ein, die Röhre muß gleich nach dem Zusammenschmelzen der Masse aus dem Ofen

---

[1]) Bull. soc. franç. Minér. 25, 69—71; Ref. Chem. Centr. 73, II, 629. — [2]) Rivista di Mineralogia e Cristallografia 28, 5; Centralbl. f. Miner. usw. 1901, S. 577. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, I, 83—87. — [4]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 5, 399—403; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1023. — [5]) Ber. 35, 1106—1110; Bull. soc. chim. [3] 27, 1199—1203; Ann. chim. phys. [7] 26, 289—294.

entfernt werden. Der geschmolzene Regulus ist äußerlich von CaC_2 bedeckt, dann folgen feine Streifen eines kristallisierten Calciumsilikats, während das Innere aus einer wechselnden Mischung von $CaSi_2$ und Si besteht. Eine der Proben enthielt nur 0,94 Proz. Si im Überschuß. Die Rk. verläuft nach $2CaO + 5Si = 2CaSi_2 + SiO_2$. Das $CaSi_2$ ist unter dem Mikroskop leicht durch die Bildung gelber Kristalle mittels verd. HCl zu charakterisieren. $CaSi_2$ bildet silbergraue Kristalle von metallischem Glanz, härter als Si, unl. in allen organischen Lösungsmitteln, CS_2 und flüss. NH_3. Die Rkk. der Verb. mit H, O, S, Halogenen, Cu, Al, Säuren, Alkalien werden beschrieben. Mit W. erfolgt sehr langsame Entw. von H. *Dz.*

Strontium. Baryum.

Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem. Die elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums [1]). — Die elektrolytische *Darstellung des Strontiums* wurde in dem etwas abgeänderten, zur Darst. des Ca verwendeten App. durchgeführt. Das Sr wurde in Form von geschmolzenen Kugeln erhalten, deren D. wenig von der der Schmelze abweicht, so daß die Kugeln bald an der Kathode in die Höhe stiegen, bald zu Boden sanken. Durch passende Anordnung der Elektroden wurden bei Unterbrechung der Elektrolyse in der erstarrten Masse große Kugeln von reinem Sr in Durchmessern bis zu 10 mm erhalten. Sr ist ein weißes Metall und ebenso weich wie Pb. *Dz.*

M. Guntz. Einwirkung von Wasserstoff auf Strontiumamalgam [2]). — Um das *Strontiumhydrür* durch Erhitzen des *Strontiumamalgams* im H-Strom [3]) frei von Hg zu erhalten, müssen einige Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. SrH_2 zerfällt bei stärkerem Erhitzen in seine Komponenten und zwar beträgt die Tension bei 1000° 100 mm, bei 1100° 300 mm. Mit Hilfe dieser Zahlen kann man nach der Clapeyronschen Formel die Bildungswärme des SrH_2 aus seinen Elementen berechnen. $Sr\,(fest) + H_2\,(Gas) = SrH_2\,(fest) \cdots + 38{,}4$ Cal. Dieser Wert stimmt mit dem experimentell gefundenen (34,7 Cal.) annähernd überein. Die Kenntnis des Zersetzungsdruckes des SrH_2 gestattet, die Bildungsbedingungen des metallischen *Strontiums* aus dem SrH_2 genau einzuhalten. Wird das SrH_2 in einem Eisenschiffchen, welches sich in einer Nickelröhre befindet, im Vakuum auf 900° erhitzt, so entweicht neben H auch Sr. Nimmt man die Zers. in einem tiefen, unvollkommen geschlossenen Eisentiegel vor, so wird das Metall durch die geschmolzene Schicht Hydrid vor zu rascher Verflüchtigung geschützt. Man erhält dann metallisches Sr, welches etwas Hydrid gelöst enthält. *Dz.*

Henri Gautier. Darstellung und Eigenschaften des Strontiumhydrürs [4]). — Das *Strontiumhydrür* wird leicht erhalten durch Erhitzen der 45 Proz. Sr enthaltenden Sr-Cd-Legierung im H-Strom. Die Operation wird vorteilhaft in einem Magnesiaschiffchen durchgeführt. Feste weiße Masse von der Formel SrH_2, zers. leicht W. unter Bildung von

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 759. — [2]) Compt. rend. 134, 838—840. — [3]) Daselbst 133, 1209; vgl. JB. f. 1901, S. 421. — [4]) Compt. rend. 134, 100—103.

$Sr(OH)_2$ unter Entw. von H und Entbindung von Wärme. Von Cl wird es bei gewöhnlicher Temperatur, von Bromdampf erst bei dunkler Rotglut heftig angegriffen. Mit J im H-Strom bei dunkler Rotglut erhitzt, liefert es SrJ_2. S liefert unter gleichen Umständen SrS. An trockener Luft ist es relativ sehr beständig. Bei Rotglut verbrennt es langsam, als Pulver in eine Bunsenflamme gebracht, unter Funkenbildung. Es reagiert sehr heftig bei schwachem Erhitzen unter Zusatz von $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, weniger energisch mit KJO_3, lebhaft mit $K_2Cr_2O_7$. PbO und CuO werden red. *Dz.*

Henri Gautier. Über die Bedingungen der Bildung und Beständigkeit der Hydride und Nitride der alkalischen Erden [1]). — Das *Strontiumhydrür* (dargestellt durch Erhitzen der Cd-Sr-Legierung im H-Strome) vermag größere Mengen H zu absorbieren. Die Absorption des H durch die Legierung beginnt bei 340°; zwischen 470 bis 570° wird H abgegeben. Von dieser Temperatur an wird H wieder absorbiert und bei 675° beginnt die Verb. sich zu zersetzen. In gleicher Weise verhält sich das *Baryumhydrür*, während *Calciumhydrür* bei keiner Temperatur H kondensiert. Die *Legierungen des Cadmiums mit den Erdalkalimetallen* absorbieren den *Stickstoff* erst bei 600°, das gebildete *Nitrid* zers. sich noch nicht bei 1000°, einer Temperatur, bei welcher die Hydride sehr stark dissoziiert sind. Ba- und Sr-Hydrid nehmen eine gewisse Menge N schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Bei 600° ist ein Teil des H dieser Hydride durch N ersetzt, während beim CaH_2 die Umwandlung in das Nitrid erst bei 700° beginnt. *Dz.*

Dr. Fritz Gärtner in Ülzen. Verfahren zur Umwandlung von Strontiumsulfat und anderer schwer löslicher Sulfate in die entsprechenden Carbonate. [D. R.-P. Nr. 131566] [2]). — Man trägt das *Sulfat* in eine durch CO_2 zerlegbare Alkalisalzlsg. ein und leitet CO_2 ein. Zur Regenerierung des Alkalisalzes in der nach Abscheidung des *Carbonates* verbleibenden Lsg. wird ein solches durch CO_2 zerlegbares Alkalisalz, vorzugsweise Phenolnatrium, verwendet, dessen Säure ein mit Alkalisulfat sich umsetzendes Ca-Salz bildet. *Gthr.*

Edgar Stansfield. Vorläufige Notiz über die Darstellung des Baryums [3]). — Bei der *Darst. des Baryums* durch Dest. des Amalgams wurden ähnliche Resultate wie von Kerp [4]) und Langbein [5]) erhalten. Bei der Elektrolyse eines schmelzenden Gemisches von NaCl und $BaCl_2$ unter Verwendung einer Kathode von flüssigem Zn wurden negative, mit dem Verfahren von Caron [6]) zwar bessere, aber auch nicht befriedigende Resultate erhalten. Versuche zur Darst. des Ba nach dem Goldschmidtprozeß wurden im Vakuum, am besten mit dem Gemisch aus BaO_2 und Al, durchgeführt; die Entzündung erfolgte auf elektrischem Wege durch einen glühenden Platindraht. Es wurden dabei stets *Legierungen von Ba und Al* mit höchstens 60 Proz. Ba erhalten. Auch dieses Verfahren eignet sich daher zur Darst. von Ba nicht. Die Rk.

[1]) Compt. rend. **134**, 1108—1111. — [2]) Patentbl. **23**, 1012. — [3]) Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Phil. Soc. **46**, I, Nr. 4; Chem. News **85**, 19—20; Ann. chim. phys. **25**, 284—288. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **17**, 284; **25**, 1; JB. f. 1898, S. 785; f. 1900, S. 487. — [5]) Dissert. Königsberg 1900. — [6]) Compt. rend. **48**, 440 (1859).

$3\,BaO_2 + 4\,Al = 3\,Ba + 2\,Al_2O_3$ dürfte nach Ansicht des Vfs. umkehrbar sein. Beim Ersatz des Al durch Mg ist die Rk. zu heftig. *Dz.*

Dr. Albert R. Frank in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumoxyd. [D. R.-P. Nr. 135330][1]. — Zur Darst. von *Baryumoxyd* und *Strontiumoxyd* werden die Ba- bzw. Sr-Salze, z. B. die Carbonate, der Einw. der Carbidverb. derselben Base unterworfen. *Gthr.*

Max M. Haff. Ein Beitrag zur Elektrochemie der Baryumverbindungen[2]. — Bei der elektrochemischen Darst. von *Baryumverbb.* ist die Abscheidung des kristallisierten *Barythydrats* aus den erhaltenen Lsgg. von Wichtigkeit. Vf. hat die DD. von Lsgg. des $Ba(OH)_2$ von 3,34 bis 38,45 Gew.-Proz. bzw. 3,37 bis 58,22 Vol.-Proz. $Ba(OH)_2$ bestimmt und die Gefrierpunkte einer Anzahl von Lsgg. festgestellt. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabellen angeführt. *Dz.*

Charles B. Jacobs. Die Fabrikation löslicher Baryumverbindungen aus Baryt mit Hilfe des elektrischen Ofens[3]. — Bei der üblichen *Darst. l. Baryumverbb.* durch Reduktion des $BaSO_4$ durch Kohle zu BaS werden 65 bis 75 Proz. Ausbeute erzielt. Vf. bespricht das patentierte Verfahren der United Barium Company of Niagara Falls N. Y., bei welchem 97 bis 99 Proz. des vorhandenen $BaSO_4$ in in l. Form übergeführt werden. Beim Zusammenschmelzen von 3 Moll. $BaSO_4$ und 1 Mol. BaS im elektrischen Ofen erfolgt die Rk. $3\,BaSO_4 + BaS = 4\,BaO + 4\,SO_2$. Zweckmäßig wird zunächst die Rk. $4\,BaSO_4 + 4\,C = BaS + 3\,BaSO_4 + 4\,CO$ durchgeführt; das entstehende Gemisch von $BaS + BaSO_4$ reagiert dann nach der ersten Gleichung. Das periodisch dem Ofen entnommene Prod. wird in w. W. gelöst, aus der filtrierten Lsg. $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$ durch Auskristallisieren erhalten, die Kristalle gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Das erhaltene *Barythydrat* enthält weniger als 1 Proz. Verunreinigungen und stellt sich viel billiger als nach den älteren Methoden. *Dz.*

Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim a. H. Verfahren zur Gewinnung von Chlorbaryum aus Rückständen, wie sie bei Abtreibung des Zinks aus mit Kalk und Kohle versetzten zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken verbleiben. [D. R.-P. Nr. 129063][4]. — Die Rückstände werden mit soviel $MgCl_2$-Lauge übergossen, daß beim späteren Rösten nur *BaS*, nicht jedoch FeS in das Chlorid übergeführt wird. Aus dem Röstgut wird $BaCl_2$ ausgelaugt. *Gthr.*

L. C. de Coppet und W. Müller. Über die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums und über die elektrische Leitfähigkeit einiger Lösungen von Baryumbromid und -jodid und von Calciumchlorid, -bromid und -jodid[5]. — Die mol. Erniedrigung der *Temperatur des Dichtigkeitsmaximums* ist konstant oder nimmt wenig zu. Ebenso wie bei den Alkalihalogeniden ist sie auch bei *Erdalkalihalogeniden* größer bei den Jodiden als bei den Bromiden und größer bei diesen als bei den Chloriden. Sie ist größer bei den *Baryumsalzen* als bei den entsprechenden *Calciumsalzen*. Die mol. *Leitfähigkeit* nimmt ab. *Dz.*

---

[1] Patentbl. 23, 1527. — [2] Chem. News 86, 283—284. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 21, 391—392; Ref. Chem. Centr. 73, I, 971. — [4] Patentbl. 23, 757. — [5] Compt. rend. 134, 1208—1209.

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zur Reinigung von Schwefelbaryumlösungen. [D. R.-P. Nr. 132433][1]). — Den *Schwefelbaryumlsgg.* werden kleine Mengen der Oxydhydrate der Alkali- oder Erdalkalimetalle, ferner Ammoniak oder Alkalialuminate zugesetzt. *Gthr.*

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Verfahren zum Entfärben von Rohschwefelbaryumlaugen. [D. R.-P. Nr. 133691][2]). — Den *Schwefelbaryumlsgg.* werden reduzierend wirkende Körper (Formaldehyd oder Terpentinöl) in wäss., alkoh. oder öliger Lsg. zugesetzt. Die so behandelte Lauge wird unter einer Öldecke aufbewahrt. *Gthr.*

A. Coppale. Die analytische Kontrolle der Schwefelbaryumfabrikation [3]). — Bei der meist üblichen Untersuchung des *Schwefelbaryums* durch Bestimmung des Ba in der mit HCl erhaltenen Lsg. und Umrechnung auf BaS führt manchmal zu großen Irrtümern. Es empfiehlt sich daher, die Bestimmung des Ba in der wäss. Lsg. durchzuführen. *Dz.*

G. S. Fraps. Die Löslichkeit von Baryumsulfat in Ferrichlorid, Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid [4]). — Die Untersuchung ist von Interesse, da bei analytischen Arbeiten oft *Baryumsulfat* in Ggw. von Ferri-, Al- und Mg-Chlorid gefällt wird, und führte zu folgenden Resultaten:

g Salz pro Liter	mg $BaSO_4$ gelöst im Liter		
	$FeCl_3$-Lsg.	$AlCl_3$-Lsg.	$MgCl_2$-Lsg.
1	58	33	30
2,5	72	43	30
5	115	60	33
10	123	94	33
25	150	116	50
50	160	170	50
100	170	175	50

Auch die *Löslichkeit* von $BaSO_4$ in $FeCl_3$- und $AlCl_3$-Lsg. in Ggw. von $BaCl_2$ wurde bestimmt. *Dz.*

P. Carles. Baryum in sulfathaltigen Mineralwässern [5]). — Vf. untersuchte den in der Nähe von Néris vorkommenden Flußspat und *Schwerspat.* Letzterer enthält merkliche Mengen von Fluorsilikaten. Die fein gepulverten Proben wurden 3 Stunden lang mit einer verd. Lsg. von $NaHCO_3$ gekocht, die Fl. dann in Seltersflaschen mit CO_2 übersättigt; nach 12 Stunden wurde filtriert. Das Filtrat trübte sich beim Stehenlassen an der Luft erst nach mehreren Tagen; auf dem Wasserbade schieden sich aus dem Filtrate die Carbonate von CaO, BaO (und in Spuren SrO) aus. Die mit CO_2 übersättigten Dicarbonate können demnach *Baryumsulfat* in lösliches Baryumdicarbonat zers. Die Bindung der

---

[1]) Patentbl. 23, 1103. — [2]) Daselbst, S. 1332. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 290—291; Ref. Chem. Centr. 73, II, 770. — [4]) Amer. Chem. J. 27, 288—291. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 91—93; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1024; vgl. J. Pharm. Chim. [6] 13, 562; JB. f. 1901, S. 222.

Metalle in den doppelkohlensauren Mineralwässern ist daher noch nicht klargestellt. *Dz.*

Mentrel. Über das Baryumammonium und Baryumamid [1]). — Bei Temperaturen über $+28^0$ wirkt NH_3-Gas auf Ba nicht ein. Unterhalb dieser Temperatur entsteht ein fester braunroter Körper, der unterhalb -23^0 sich in eine blaue Fl. verwandelt und bei -50^0 ein blaues Öl abscheidet, wl. in flüssigem NH_3 mit blaßblauer Farbe. Unterhalb -23^0 sind diese Verbb. beständig; bei -15^0 verwandeln sie sich in Amid und zwar um so rascher je höher die Temperatur ist. Die Zus. des *Baryumammoniums* ist $Ba(NH_3)_6$. Bei niedriger Temperatur wird ein Überschuß von NH_3 zurückgehalten. Die Dampfspannungen für verschiedene Temperaturen sind angegeben. Die Verb. entzündet sich an der Luft, zers. sich lebhaft mit W., liefert mit O bei niedriger Temperatur BaO_2 und BaO, mit NO_2 entsteht $Ba(NO_2)_2$, bei der Einw. von CO auf die ammoniakalische Lsg. der Verb. das *Baryumcarbonyl*, $Ba(CO)_2$; fester gelber Körper, in W. ohne Zers. l., zers. sich ohne Explosion an der Luft und durch Wärme. Beim Überleiten von NH_3-Gas über in einem Eisenschiffchen auf 280^0 erhitztes Ba entsteht eine anfangs graue, später grüne, schließlich rote Fl. Es erfolgt die Bildung des *Baryumamids*, $Ba(NH_2)_2$, nach: $Ba + 2NH_3 = Ba(NH_2)_2 + H_2$. Bei 460^0 siedet das geschmolzene Amid unter Entw. von N und H, bei 650^0 entsteht ein orangegelber fester Körper, das *Baryumnitrid*, Ba_3N_2. Bei sinkender Temperatur im NH_3-Strom findet wieder die Rückverwandlung des Nitrids in das Amid statt. Es entsteht also bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht gemäß $3Ba(NH_2)_2 \rightleftarrows Ba_3N_2 + 4NH_3$. *Lithiumamid* und in geringerem Maße auch *Natriumamid* zeigen dieselbe Umwandlung. *Dz.*

W. Wahl. Über ein wasserhaltiges Baryumsilikat [2]). — Nach achtjährigem verschlossenen Stehen von zwei mit $Ba(OH)_2$ gefüllten Flaschen bei Zimmertemperatur enthielt die eine 5 mm lange rhombische Säulen, die andere 6 bis 7 mm lange Nadeln. Nach der Analyse der Kristalle und ihrem Verhalten beim Erhitzen dürfte ihre Zus. der Formel $BaH_2SiO_4 + 5H_2O$ entsprechen, also ein dem Dioptas (CuH_2SiO_4) analog zusammengesetztes *Baryumorthosilikat* vorliegen. Die von W. befreiten Kristalle behalten ihre Form vollkommen bei, sind porzellanweiß und sehr hygroskopisch. *Dz.*

G. Arth. Über die Verwendung von Baryumaluminat als Kesselsteinmittel [3]). — *Baryumaluminat* wird aus natürlichem $BaSO_4$ und Bauxit gewonnen als gefrittete Masse, welche an w. W. Al_2O_3 uud BaO abgibt unter Hinterlassung eines eisenhaltigen Rückstandes. Die käufliche Lsg. mit 5^0 Bé scheidet in geschlossenen Gefäßen einen geringen, weißen Bodensatz ab, der neben Al_2O_3 und BaO etwas CO_2 enthält; das Filtrat mit nur 4^0 Bé bleibt dann fast klar. Die Anwendung des Baryumaluminats als *Kesselsteinmittel* empfiehlt sich hauptsächlich für gipshaltige Wässer. Der entstehende Niederschlag enthält neben $BaSO_4$ und $CaO.Al_2O_3$ eine durch W. sich zers., in verd. HCl l. Substanz. Läßt man auf $2CaSO_4$ 1 Mol. $BaO.Al_2O_3$ einwirken, so erhält man unter

---

[1]) Compt. rend. 135, 740—742. — [2]) Zeitschr. Krist. 36, 156; Ref. Chem. Centr. 73, II, 97. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 297—302.

bestimmten Bedingungen *Nadeln* von der Zus. $3(CaO.SO_3)(Al_2O_3.3CaO)$, die durch W. zers. werden und in verd. HCl l. sind. Darauf läßt sich das Mitfallen von $CaSO_4$ durch das Calciumaluminat zurückführen. *Dz.*

C. Limb in Lyon. Verfahren zur Reduktion der als „Psilomelane" bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan. [D. R.-P. Nr. 130664][1]). — Die erforderlichenfalls vorher geglühten *Psilomelane* werden der Einw. von Kohle bei hoher Temperatur unterworfen. *Gthr.*

Bor.

Dr. A. Partheil in Bonn und Dr. Johannes Rose in Köln a. Rh. Verfahren zur direkten Gewinnung von chemisch reiner Borsäure. [D.R.-P. Nr. 136181][2]). — Man entzieht die *Borsäure* den sauren Lsgg. der Rohmaterialien mit Hilfe von Lösungsmitteln, die sich mit den Borsäurelsgg. nicht mischen, wie z. B. mit Ä., Essigäther oder Chloroform. *Gthr.*

F. Murazo. Versuch zur quantitativen Bestimmung der Borsäure auf spektroskopischem Wege unter besonderer Berücksichtigung ihrer Gegenwart in den Mineralwässern[3]). — Die spektroskopische Methode von Bellmann und Föhr gestattet, $^1/_{500}$ mg H_3BO_3 nachzuweisen. Ggw. der Chloride von Na, K, Ca und Mg stört, da sie die Flamme selbst färben. In den Mineralwässern ist das Bor als Alkaliborat vorhanden; wendet man salzsaure Lsgg. an, so wird der Nachweis der Borsäure überhaupt unmöglich, wenn etwa 10 Proz. NaCl vorhanden sind. Man entfernt die Ca-Salze am besten durch $NH_3 + (NH_4)_2CO_3$, die Mg-Salze durch K_2CO_3. *H. D.*

A. Hedebrand. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure[4]). — Vf. beschreibt eine *kolorimetrische* Methode zur Bestimmung der Borsäure und schließt daran Einzelheiten für die Bestimmung derselben in *Nahrungsmitteln*. Wenn man eine Borsäurelsg. mit Soda versetzt, zur Trockne verdampft, den geglühten kohlefreien Rückstand mit 4,5 ccm W. und 0,5 ccm HCl behandelt, die Lsg. mit 15 ccm A. versetzt (am besten, indem man damit den Platinglühtiegel auswäscht) und 15 ccm HCl (D. = 1,19) zusetzt, so färbt sich die erhaltene Lsg. durch Zusatz von genau 0,2 ccm einer 0,1%igen Curcuminlsg. rosarot bis bräunlich, je nach dem Gehalt an Borsäure. Die Farbennuancen sind am schärfsten erkennbar, wenn die Lsg. zwischen 1 und 5 mg Borsäure enthält. Man stellt sich Vergleichslsgg. mit bekanntem Borsäuregehalt auf genau gleiche Weise her und kann einen Unterschied von 1 mg Borsäure sehr genau an der Verschiedenheit des Farbentones erkennen. Man muß in der Kälte arbeiten, außerdem nicht zu lange stehen lassen, da die Farbe der Lsg. allmählich verblaßt. — Um die Borsäure in *Margarine* zu bestimmen, schm. man 20 g, schüttelt nochmals mit heißem W. aus, füllt die abgegossene trübe wäss. Lsg. zu 300 cm auf und filtriert. Man dampft einen Teil mit wenig Soda ein und bestimmt die Borsäure wie oben. — *Wurst* wird im Mörser zerrieben und mit wäss. A. am Rückflußkühler

---

[1]) Patentbl. 23, 818. — [2]) Daselbst, S. 1674. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, I, 173—178. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 55—58.

bei 100° $^{1}/_{2}$ Stunde lang erhitzt. Man filtriert ab und wiederholt das Erhitzen mit A. mehrere Male. Man verfährt weiter wie bei der Margarinelsg., nur daß man den Rückstand der filtrierten trüben Lsg. verascht. — *Milch* macht man alkalisch, verascht und verfährt wie oben. *H. D.*

A. Hedebrand. Röhrchen zur kolorimetrischen Bestimmung der Borsäure [1]). — Vf. beschreibt ein Röhrchen zu der im vorigen Referate beschriebenen Methode. Es ist ein Reagenzrohr mit Glasstöpsel und trägt unten einen Ansatz, der in einem Fuß befestigt ist. Der Ansatz ist schräg, so daß das Röhrchen in einem Winkel von etwa 30° gegen die Wagerechte steht. Es ist mit Marken versehen, an denen man die hinzuzufügenden Reagenzien, wie im vorigen Referate beschrieben, am Röhrchen selbst abmessen kann. Zur kolorimetrischen Vergleichung bleibt die Lsg. in dem Röhrchen. *H. D.*

A. Hedebrand. Über Menge und Bestimmung der Borsäure in Vegetabilien [2]). — Vf. hat bei weiterer Prüfung seiner Methode [3]) Fehlerquellen in dem Borsäuregehalt der verwendeten Reagenzien gefunden. NaOH, auch das als „reinstes“ bezeichnete, enthält meist Borsäure, ebenso Salinenkochsalz. Man darf daher bei der Veraschung saurer Fruchtsäfte kein NaOH verwenden. Vf. empfiehlt statt dessen $Ca(CH_3COO)_2$. Eisengehalt kann die Farbenrk. mit Curcuma vollkommen hindern. Man muß es vorher entfernen. Vf. verascht 25 bis 50 g der Substanzen mit 5 ccm einer 10%igen Ca-Acetat-Lsg., löst in wenig HCl, kocht mit gereinigter NaOH und behandelt weiter nach vorletztem Referat. Er fand in 1 Liter Saft von Kirschen 4 mg Borsäure, im Saft von Stachelbeeren 10 mg, Apfelsinen 4 mg, Citronen 6 mg. *H. D.*

K. Farnsteiner. Ein Beitrag zur Kenntnis der Borsäure [4]). — Jörgensen [5]) ist der Ansicht, daß sich bei Zusatz von *Glycerin* oder *Mannit* zu Borsäurelsgg. esterartige Verbb. bilden, die einen ausgesprocheneren Säurecharakter haben als Borsäure selbst, und daß daher der günstige Einfluß des Zusatzes von Glycerin und Mannit auf die Titration der Borsäure rührt. Vf. hält das für unbewiesen. Der Glycerinzusatz ändert das Lösungsmittel und diese Änderung wirkt auf die in W. starke Hydrolyse der Alkaliborate verringernd. — Zur Titration der Borsäure ist ihre Lsg. in Methylalkohol sehr brauchbar; man titriert mit methylalkoholischen Lsgg. von NaOH oder KOH, besser noch $Ba(OH)_2$, mittels Phenolphtaleïn. Die Rk. lautet: $H_3BO_3 + KOH = KBO_2 + 2H_2O$. Dabei entsteht aber W., und zwar um so mehr, je größer die Konz. der Borsäure war; diese Wasserbildung stört die Titration. Borax verhält sich der Titration gegenüber wie ein saures Salz, in welchem 2 Moll. Borsäure frei und 2 Moll. gebunden sind. In äthylalkoh. Lsg. ist Ggw. von W. nötig, um die Neutralisation der Borsäure vollständig zu machen. Es bilden sich dann saure, wasserhaltige Salze, die in A. wl. sind. Das Lösungsmittel spielt hier mit seiner Dissoziationskonstante eine wesentliche Rolle. In A. ist eine Zufügung von W. nötig, um eine für die Titration genügend große Dissoziation der

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 721. — [2]) Daselbst, S. 1044—1049. — [3]) S. die vorigen Referate. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1—8. — [5]) Vgl. JB. f. 1897, S. 793.

Säure hervorzubringen oder, was dasselbe sagt, um die Hydrolyse der Alkaliborate genügend klein zu machen. *H. D.*

A. Partheil und J. Rose. Die direkte gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln [1]). — Vf. geben genauere Anweisung für ihr schon früher beschriebenes Verfahren [2]). Sie entfernen die Schwefelsäure mit $BaCl_2$, die Phosphorsäure als Ferriphosphat, Salpetersäure durch Glühen des alkalischen Verdampfungsrückstandes und das Eisen als Berlinerblau. Dann wird wie früher beschrieben verfahren. *H. D.*

H. Droop, Richmond und J. B. P. Harrison. Schnelle Bestimmung von Borsäure in Butter [3]). — Vf. beschreiben zunächst eine Abänderung der Methode von Thomson. 25 g Butter (die übrigens in England 0,5 Proz. Borsäure enthalten darf) werden mit so viel ccm W. versetzt, als g Butter genommen wurden. Das in der Butter schon vorhandene W. muß dabei in Rechnung gesetzt werden. Man erwärmt das Gemisch mit 10 bis 15 ccm Chloroform und läßt absitzen. Ein Teil der wäss. Lsg. wird mit Alkali eingedampft, verascht, in W. gelöst, filtriert, mit Methylorange als Indicator neutralisiert und dann nach Zusatz von Glycerin zu Ende titriert. — Einfacher ist die Methode von Denigès. Der Farbenumschlag mit Phenolphtaleïn hängt von der Temperatur ab, beim Sdp. ist er konstant und scharf genug. 25 g Butter, 25 g Lsg. von 1,5 g Milchzucker und 1 ccm n-H_2SO_4 werden erwärmt und gerührt; nach dem Absitzen werden 20 ccm mit Phenolphtaleïn und $^1/_2$ n-NaOH in der Wärme bis zur Rötung titriert und nach Glycerinzusatz zu Ende titriert. Vf. führt die Berechnung des Borsäuregehaltes aus den gewonnenen Titrationszahlen durch. *H. D.*

A. Beythien. Zur Bestimmung der Borsäure in Margarine [4]). — 50 bis 100 g Margarine werden in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ccm heißem W. kräftig geschüttelt und nach eingetretener Schichtenbildung heiß filtriert. 40 ccm der wäss. Lsg. werden mit $^1/_{10}$ n-NaOH-Lsg. unter Verwendung von Phenolphtaleïn neutralisiert und dann nach Zusatz von 25 ccm Glycerin zu Ende titriert. Für die Praxis genügt es, wenn man die Menge W. in der Margarine zu 10 Proz. annimmt. Eine Abweichung von 4 Proz. W. erzeugt für die Borsäurebestimmung einen so kleinen Fehler, der meist zu vernachlässigen ist. *H. D.*

Edmund O. von Lippmann. Ein Beitrag zur Borsäurefrage [5]). — Vf. fand in einem aus der Citronensaftindustrie stammenden Niederschlage Borsäure. Er untersuchte deshalb die Säfte von Citronen, Apfelsinen und anderen Südfrüchten auf Borsäure und fand sie in allen diesen Früchten. Auch die Schalen derselben enthalten Borsäure. *H. D.*

H. S. Shelton. Der molekulare Zustand von Borax in Lösung [6]). — Die Hydrolyse des Borax in Lsg. wird durch Zusatz von Borsäure zurückgedrängt, und es sinkt dadurch die Leitfähigkeit. Die Änderung dieses Sinkens mit der Temperatur und Verd. läßt die Temperatur- und Verdünnungskoëffizienten der Hydrolyse erkennen. Vf. fand in einer

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 1049—1053. — [2]) Ber. 34, 3611; JB. f. 1901, S. 426. — [3]) Analyst 27, 179—182. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 5, 764—766. — [5]) Chemikerzeit. 26, 465. — [6]) Chem. News 86, 44; Proc. Chem. Soc. 18, 69; Zeitschr. physik. Chem. 43, 494—498.

$^1/_{200}$ n-Lsg. bei 25° 4 Proz., bei 50° 6 Proz. Hydrolyse (während Shields in einer $^1/_{10}$ n-Lsg. 0,5 Proz. bei 25° fand). Die Ansicht von Kahlenberg und Schreiner[1]), daß in der Lsg. manche Stoffe, z. B. auch $NaBO_2$, vorhanden sind, wird durch eine Anzahl chemischer Versuche gestützt, z. B. durch Fällung von $AgBO_2$ und Bestimmung der noch in der Lsg. bleibenden Borsäure. Die Lsg. enthält nach der Fällung ebensoviel Borsäure wie die unveränderte Boraxlsg., was Vf. durch Titration der mit Glycerin versetzten Lsg. mit Alkali und Phenolphtaleïn beweist. Alle Versuche beweisen, daß in der Boraxlsg. ein Salz existieren muß mit 1 Atom Na auf 1 Atom B. *H. D.*

Friedrich Pich in Berlin. Verfahren zum Hartlöten unter Benutzung des borsauren Natriums als Flußmittel. [D. R.-P. Nr. 125634][2]). — Man verwendet ein Gemisch aus Na und Borsäure, die sich beim Erhitzen zu *borsaurem Natrium* verbinden. *Gthr.*

Adolf Günther. Chemische Untersuchung eines neuen im Handel befindlichen „Dauerwurstsalzes Borolin" und eines „Dauerwurstgewürzes"[3]). — Das „Borolin" soll zugleich ein Ersatz von Farbstoff sein; auf 1 kg Wurst sollen 4 g davon zugesetzt werden. Das Salzgemisch ist in W. ll. und enthält 46,63 g Rohrzucker, 23,3 g NaCl, 13,25 g Borsäure, 5,91 g Borax, 9,84 g KNO_3 und 0,27 g Na_2SO_4. — Das „Dauerwurstgewürz" enthält 11,35 Proz. ungestoßene weiße und schwarze Pfefferkörner, 24,21 Proz. Pfefferpulver, 32,44 Proz. Rohrzucker, 7,7 Proz. KNO_3, 11,21 Proz. H_3BO_3, 11,01 Proz. NaCl. *H. D.*

J. H. van 't Hoff und G. Bruni. Künstliche Darstellung von Pinnoit[4]). — Vf. haben sich bemüht, Borate unter den Bedingungen künstlich zu erzeugen, unter denen sie in der Natur, z. B. in den Salzlagern, entstanden sein dürften. Eine Schwierigkeit ist die Langsamkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, und zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so kleiner, je höherwertig das Metall ist. Vff. suchten *Boracit*, $MgCl_2\,6\,MgO\,8\,B_2O_3$, herzustellen; dabei erhielten sie ein Umwandlungsprod. des Boracits, den Pinnoit, $MgO\,B_2O_3\,3\,H_2O$. Bringt man einfach Borsäure mit MgO zusammen, so erhält man auch bei Überschuß von MgO nicht Pinnoit, sondern das saure Salz $MgO\,3\,B_2O_3\,7\,H_2O$. Wenn man 53 g $MgCl_2\,6\,H_2O$ in 50 g W. und 100 g Borax in 450 g W. zusammenbringt, scheidet sich in der Wärme die Verb. von Wöhler aus, $MgO\,B_2O_3\,8\,H_2O$. Bei langsamem Einengen des Filtrats davon erhält man kleine Kristalle eines anderen Borates, $3\,MgO\,4\,B_2O_3\,11\,H_2O$, das mit der Verb. von Laurent, $MgO\,B_2O_3\,4\,H_2O$, nahe übereinstimmt. Diese Verb. wurde mit einer konz. Lsg. von $MgCl_2$ (1 Tl. Hexahydrat auf 1 Tl. W.) und einem Stückchen Pinnoit erwärmt; nach 2 Tagen hatte sich die Masse in feine Nadeln von Pinnoit umgewandelt. Einfacher noch ist folgende Methode. Die oben erwähnte Mischung von $MgCl_2$ und Borsäure erhält einen Zusatz von 70 g $MgCl_2\,6\,H_2O$ und wird durch Verdampfen von etwa 60 g W. eingeengt; nach Impfung mit einem Pinnoitkristall vollzieht sich in einem geschlossenen Gefäß

---

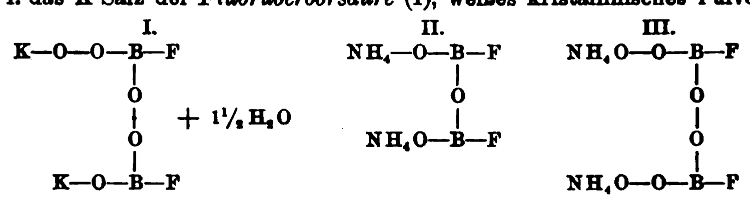
[1]) Zeitschr. physik. Chem. **20**, 547; JB. f. 1896, S. 173, 542. — [2]) Patentbl. **23**, 19. — [3]) Arbb. Kais. Ges.-Amts **19**, 446. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1902, S. 805—807; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 661—662.

bei Erwärmung auf dem Wasserbade innerhalb 5 Tagen die Umwandlung in gut kristallisiertes Pinnoit. *H. D.*

J. H. van 't Hoff. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. XXVIII. Die künstliche Darstellung von Kaliborit [1]). — Zu der Lsg., in der Pinnoit entsteht [2]), fügte Vf. das fehlende KCl und erhielt so künstliche Mineralien, die aus anderen nur unter hartnäckiger Verzögerung entstehen. Diese Methode scheint für viele Fälle brauchbar zu sein. 30 g Borsäure in 300 g W. wird mit MgO abgestumpft. Das Filtrat wird auf 75 g eingeengt. Zu dieser Lsg. gießt man eine Lsg. von 3,6 g Kali, 10 g Borsäure und 30 g W. Durch Erhitzen auf 100° unter Umrühren erhält man nach mehreren Tagen 13 g *Kaliummagnesiumborit*, $KMg_2B_{11}O_{19}$. Man saugt ab, wäscht das Prod. mit W., mit 50%igem und schließlich mit gewöhnlichem A. und trocknet. Unter gewissen Bedingungen entsteht aus Pinnoit und KCl ein zweites KMg-Borat, das in Rhomben kristallisiert. *H. D.*

Louis Cleveland Jones. Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Baryumborate [3]). — Nach Morse und Burton soll man die Borsäure bestimmen können, indem man durch Einleiten von CO_2 in eine alkoh. Lsg. von Baryumborat das Ba als Baryummetaborat (BaB_2O_4) und $BaCO_3$ fällt. Vf. [4]) hat früher gefunden, daß bei langem Einleiten der CO_2 schließlich alle Borsäure ausgetrieben wird und nur $BaCO_3$ als Bodenkörper bleibt. Vf. fand nun in Fortsetzung seiner Versuche, daß das Metaborat durch CO_2 sowohl in wäss. wie in alkoh. Lsg. zers. wird; die freie Borsäure spaltet sich zum Teil beim Erwärmen ab; das Gemisch aus Carbonat und Metaborat oder Borsäurehydrat ist einer Wägung nicht zugänglich, da man es nicht auf eine definierbare Zus. zu bringen vermag. Das Verfahren von Morse und Burton ist also nicht zu empfehlen. *H. D.*

G. J. Petrenko. Derivate der Überborsäure [5]). — Bei der Einw. von 8%igem H_2O_2 auf das K-Salz der Fluorborsäure, $B_2O_3.2KF$, erhielt der Vf. das K-Salz der *Fluorüberborsäure* (I), weißes kristallinisches Pulver.



Bei der Einw. von 11%igem H_2O_2 auf das NH_4-Salz der *Fluorborsäure* (II) entstehen das *NH_4-Salz der Fluorüberborsäure* (III), überborsaures NH_4 und NH_4BO_3. Wirkt man auf NH_4-Borat mit 11%igem H_2O_2 ein, so entstehen salzartige Verbb. der folgenden Zus.:

I. $NH_4O.BO_2 + NH_4O.O.BO_2 + H_2O$,
II. $NH_4OBO_2 + NH_4O.O.BO_2 + \frac{1}{2}H_2O$,
III. $NH_4O.BO_2 + NH_4O.O.BO_2 + 2H_2O$. *Lw.*

[1]) Berl. Akad. Ber. 1902, S. 1008—1012; Ref. Chem. Centr. **73**, **II**, 1479. — [2]) Siehe voriges Referat. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 164—173; Sill. Amer. J. [4] **14**, 49—56. — [4]) Sill. Amer. J. [4] **5**, 442; JB. f. 1898, S. 633. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 37—42.

A. Joannis. Einwirkung des Borchlorids auf gasförmiges Ammoniak[1]). — Leitet man in flüssiges Ammoniak einen H_2-Strom, der über Borchlorid von 0° gegangen ist, ein, so entsteht außer NH_4Cl eine Borammoniakverb., über deren Zus. verschiedene Meinungen herrschen. Vf. fand, daß bei — 23° von 1 Mol. BCl_3 15 Mol. NH_3, bei 0° 6 Mol. gebunden werden. Vf. stellt eine Betrachtung an, die ihn zu der Annahme führt, daß je nach der Temperatur des NH_3 *Boramid* oder *Borimid* entstehen. Er glaubt folgende Rkk. als sicher betrachten zu können:

$$\text{bei } -23^\circ: BCl_3 + 15\,NH_3 = 3(NH_4Cl\,3\,NH_3) + B(NH_2)_3,$$
$$\text{bei } 0^\circ: BCl_3 + 6\,NH_3 = 3(NH_4Cl) + B(NH_2)_3.$$

Wenn die Temperatur höher steigt, so wird das $B(NH_2)_3$ unbeständig; es entsteht die Rk. $2\,B(NH_2)_3 = B_2(NH)_3 + 3\,NH_3$. Das Borimid ist wohl auch die Ursache gewesen, daß andere Forscher Substanzen wechselnder Zus. erhalten haben, vielleicht Gemische von $NH_4Cl + B_2(NH)_3$. Das Boramid ist nicht unl. in NH_3 und läßt sich mit flüssigem NH_3 nur sehr schwer von Salmiak befreien; Borimid ist dagegen schwer l. und läßt sich leicht durch das Auswaschen isolieren. *H. D.*

L. Moeser und W. Eidmann. Zur Kenntnis des Borstickstoffs[2]). — Will man nach dem Verfahren von Wöhler[3]) Borstickstoff darstellen, so tut man gut, einen indifferenten, flüchtigen Stoff zuzusetzen, der die Masse porös macht und dadurch die Rk. begünstigt. Man leitet NH_4Cl über ein entwässertes Gemisch von gleichen Tln. Borax und Tricalciumphosphat. Zunächst entsteht B_2O_3 nach der Formel:

$$2\,NH_4Cl + Na_2B_4O_7 = 2\,NaCl + 2\,NH_3 + 2\,B_2O_3 + H_2O.$$

Erst bei starkem Glühen wirkt das entstandene NH_3 ein: $B_2O_3 + 2\,NH_3 = 2\,BN + 3\,H_2O$. Direkt aus B_2O_3 kann man den Borstickstoff durch Überleiten von NH_3 unter Zugeben von Calciumtriphosphat gewinnen. Größere Mengen BN gewannen Vff., indem sie mit einer Tonröhre NH_3 in ein Gemisch von 1 Tl. Borsäure und 2 Tln. $Ca_3P_2O_8$ einleiteten, das in einem hessischen Tiegel erst entwässert und dann stark geglüht war. Man verreibt die Masse mit wenig W., zers. das Ca-Salz mit HCl und kocht mit W. Das BN zers. sich zum Teil in Borsäure, so daß das resultierende weiße Pulver nicht ganz davon durch Auswaschen zu befreien ist. — Vff. beschreiben das chemische Verhalten ihres Präparates. Konz. sd. Alkalien und heißes W. zers. es. Beim Stehen an feuchter Luft tritt NH_3-Geruch auf. SO_2 und CO werden von erhitztem BN reduziert. $NaF + H_2SO_4 + BN$ geben *Fluorbor*. Aus den Oxyden von As, Sb, Bi und Cd red. das erhitzte BN das Metall, wobei Borat und NO gleichzeitig entstehen; auch MoO_3 und CrO_3 werden teilweise red., nicht ZnO und Fe_2O_3. Alkalisulfate werden zu Sulfiden red. Na_2O_2 gibt beim vorsichtigen Erwärmen mit BN Borat und Nitrat, beim Eintragen des BN in geschmolzenes Na_2O_2 entstehen Borat und N_2 unter Feuererscheinungen. *H. D.*

Samuel Auchmundy Tucker und Herbert R. Moody. Darstellung einiger neuer Metallboride[4]). — Vff. schmolzen ein Gemisch

[1]) Compt. rend. **135**, 1106—1109. — [2]) Ber. **35**, 535—539. — [3]) Ann. Chem. **74**, 71. — [4]) Chem. Soc. Proc. **17**, 129; Chem. Soc. J. **81**, 14—17.

der Metalle Zr, Cr, W, Mo, Cu, Bi mit Bor im elektrischen Ofen mit etwa 250 Amp. und 70 Volt. Cu und Bi gaben keine Boride, woraus Vff. den Schluß ziehen, daß Bor eine besonders große Verwandtschaft für die Eisenmetalle habe. Die Boride der anderen Metalle sind hart, schm. sehr hoch und werden durch Säuren schwer angegriffen. Vf. erhielten: *Zirkoniumborid*, Zr_3B_4, tafelförmige, durchscheinende Kristalle, D. = 3,8, Härte = 8. *Chromborid*, CrB, D. = 5, Härte = 8; wird von heißen Säuren schwach angegriffen. *Wolframborid*, WB_2, mikroskopische Octaëder, D. 9,6, Härte = 8. *Molybdänborid*, Mo_3B_4, D. = 7,105, Härte = 9. *H. D.*

Richard Charles Baker in London. Verfahren zur Herstellung von Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid. [D. R.-P. Nr. 126492][1]). — *Borsaures Calcium* (z. B. Pandermit) wird mit Kohle und dem Metall, dessen Borid dargestellt werden soll, z. B. Fe, Ni, Cr, oder mit Verbb. dieser Metalle hoch erhitzt. Hierbei wird das Calciumborat red. und *Metallborid* gebildet. *Gthr.*

Aluminium.

F. Haber und R. Geipert. Versuche über Aluminiumdarstellung[2]). — Vff. kommen nach den Versuchen, bei denen künstlicher Kryolith und Tonerde, deren chemische Zus. sie ermittelt hatten, verwendet wurden und nach Untersuchung des durch die Elektrolyse erhaltenen Al zu dem Schluß, daß die allmähliche Vervollkommnung in den Erzeugnissen der elektrochemischen Al-Darst., welche in den letzten Dezennien stattgefunden hat, nicht geheimen Abänderungen des elektrolytischen Prozesses, sondern vielmehr der Benutzung reiner Materialien und aschenarmer Anoden zuzuschreiben ist. Als den geeignetsten Elektrolyten bezeichnen sie ein aus $^1/_3$ Fluornatrium, $^1/_3$ Fluoraluminium und $^1/_3$ Tonerde bestehendes Material. Der zu verwendende Strom soll 7 bis 10 Volt und 300 bis 400 Amp. bei einer Kathodenstromdichte von rund 3 Amp./qcm haben. *Br.*

F. Haber. Über Aluminiumdarstellung[3]). — Als Elektrolyte wurden zwei künstliche Kryolithe verwendet von der Zus. AlF_3 45,77 Proz., NaF 52,04 Proz., Trockenverlust 1,68 Proz. und AlF_3 50,70 Proz., NaF 46,78 Proz., Trockenverlust 1,93 Proz. Auf 1 g des erhaltenen Al betrug der Verbrauch der Anodenkohle stets weniger als 1 g. Die Theorie fordert nach der Gleichung $Al_2O_3 + 3\,C = 2\,Al + 3\,CO$ für 1 g Al $^2/_3$ g Anodenkohle. Es ist für den Verlauf der Elektrolyse von Vorteil, wenn die Anode möglichst wenig Kieselsäure enthält. Die Elektrolyse ist mit kleiner Spannung — $7^1/_3$ Volt — und einer Stromstärke von 330 Amp. durchführbar. Dem Bad mußten stündlich 130 bis 160 g Tonerde zugetragen werden. *Br.*

Società Italiana di Applicazioni Elettriche in Turin. Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer ist als die des Natriums, aus oxydischen Erzen. [D. R.-P. Nr. 133508][4]). — Der Rohstoff wird entsprechend vorbereitet. So wird

---

[1]) Patentbl. 23, 97. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 1—8 u. 26—33. — [3]) Daselbst, S. 607—616. — [4]) Patentbl. 23, 1466.

Aluminiumoxyd entwässert und mit Teer gemischt, wobei 6 Tle. C auf 9,1 Tle. Al genommen werden. Sodann wird in einem Behälter bei 1000° NaCl mittels eines Stromes von 4½ Volt zers. Das Cl strömt in den zweiten Behälter, in welchen bei 1300 bis 1500° die obige Mischung eingeführt und in *Aluminiumchlorid* und *CO* zerlegt wird. Das dampfförmige Chlorid gelangt in einen dritten Behälter, in welchen der bei der Elektrolyse gebildete Na-Dampf eingeleitet wird, und wo metallisches *Al* und *NaCl* entstehen. Letzteres wird in den ersten Behälter übergeführt. *Gthr.*

Frank C. Perkins. Gewinnung von Aluminium für elektrische Leiter [1]). — Eine Reihe physikalischer Eigenschaften, sowie die Versuche, starke elektrische Ströme mit Al-Drähten zu leiten, lassen das Al zu elektrischen Leitungen vorzüglich geeignet erscheinen. Die Frage, ob in Zukunft für große Kraftübertragungsanlagen Al mit Cu konkurrieren kann, wird durch die Höhe der Herstellungskosten entschieden werden. *Br.*

The Pittsburgh Reduction Company in Pittsburgh. Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 133909] [2]). — Man verwendet bei der Elektrolyse von *Doppelfluoridverbb.* von *Al* und *Na* oder einem anderen Metall, das elektropositiver ist als Al, das unreine, geschmolzene Al als Anode. *Gthr.*

Walter Rübel in Berlin. Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Aluminiums. [D. R.-P. Nr. 131517] [3]). — Dem *Aluminium* wird ein *Phosphorzusatz* von 4 bis 7 Proz. gegeben. *Gthr.*

Albert Granger. Über den breiigen Zustand, welchen das Aluminium in der Nähe seines Schmelzpunktes annimmt und über die Anwendung dieser Eigenschaft bei der Zerkleinerung dieses Metalles [4]). — Bei einer Temperatur von 600° ändert das Al seine Struktur und Härte und wird körnig. Wenn man die Temperatur genügend steigert, wird das Metall vollständig breiig und läßt sich zerdrücken. Diese Eigenschaft kann man benutzen, um Al zu zerkleinern. Erhitzt man es zur schwachen Rotglut, so wird es so weich, daß man es mit einem Messer leicht zerschneiden kann. Bei geeigneter Erhitzung kann man kleine Al-Stücke im Mörser wie Zn zerstoßen. *Br.*

Ferdinand Eduard Polzenius in Frankfurt a. M. Verfahren zum Löten von Aluminium und dessen Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen. [D. R.-P. Nr. 126914] [5]). — Man bringt auf das bis zur Schmelztemperatur des Lotes erhitzte Werkstück einen Überzug von einer Legierung ZnMg oder ZnSnMg und stellt die Lötstelle zwischen den aus Al oder dessen Legierungen bestehenden Stücken mittels des gleichen Lotes her. *Gthr.*

Christen Phillip Sörensen in Kopenhagen. Verfahren zum Löten von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 131159] [6]). — Die auf 300° angewärmten Lötstellen werden mit konz. Lauge gebeizt und mit W. gewaschen, worauf die Verlötung ohne Flußmittel erfolgen kann. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 571—574. — [2]) Patentbl. 23, 1619. — [3]) Daselbst, S. 942. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 789—790. — [5]) Patentbl. 23, 216. — [6]) Daselbst, S. 991.

Hjalmar Lange in Vesterås (Schweden). Verfahren zum Löten von Aluminiumgegenständen mittels einer Aluminium-Zinklegierung. [D. R.-P. Nr. 132985][1]). — Die *Al*-Flächen werden in der Hitze mit je einer Zn-Schicht versehen, diese Schichten mit der Al-Zn-Legierung bedeckt und aneinander gelötet. Das Al-Zn-Lot enthält 1 Tl. Al auf 1,5 Tle. Zn. *Gthr.*

Hippolyte Georges Cassin in Paris. Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. [D. R.-P. Nr. 133351][2]). — Die entfetteten, mit Bimssteinpulver gescheuerten und mit W. gewaschenen *Aluminium*stücke werden in eine Lsg. von 1 kg *Kaliumcyanid* in 30 Liter W. getaucht. Nach sorgfältiger Spülung mit W. erfolgt die weitere Behandlung in bekannter Weise in einem Ni-, Cu- oder dgl. Bade. Von großer Bedeutung ist, die Al-Stücke darauf nochmals mit W. zu spülen. *Gthr.*

Hans Goldschmidt. Über die Energiedichte des Thermits und einige neue technische Anwendungen der Aluminothermie [3]). — Vf. berechnet die große Wärmeentw. des Thermits und führt die darauf basierende Verwendung in der Technik zum Löten von Fe aus. Das Zusammenschweißen von Fe-Schienen wird durch anschauliche Abbildungen erläutert. *Br.*

Carlo Formenti und Mario Levi. Einwirkung von Aluminium auf die Salzlösungen und auf einige geschmolzene Salze [4]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [5]). *Br.*

William Campbell und John A. Mathews. Die Legierungen des Aluminiums [6]). — Vff. haben die in früheren Abhandlungen enthaltenen Angaben über die Legierungen des Al nachgeprüft. Durch Zusatz von 5 bis 10 Proz. Pt zu Al wird die Farbe nicht verändert. Löst man aus einer solchen Legierung den Überschuß an Al, so hinterbleiben lange, nadelförmige Kristalle, deren Zus. ziemlich genau der Formel $AlPt_4$ entspricht. Zusätze von 30 bis 50 Proz. Pt erteilen dem Al eine ausgesprochen gelbe Farbe. Mit Wolfram gibt Al Legierungen, aus denen dünne, monokline Kristalle von der Zus. WAl_5 isoliert wurden. In einem Falle wurden gut ausgebildete hexagonale Kristalle der Zus. WAl_7 erhalten. Für die Legierungen von Al mit Sn, Sb und Cu wurde der Verlauf der Erstarrungskurven festgestellt. Die AlSn-Kurve zeigt bei 490° mit 80 Proz. Sn einen plötzlichen Abfall; eine AlSn-Verb. konnte indessen mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Die Verb. AlSb stellt eine oberhalb 1000° schmelzende graue Masse dar. Mit Cu bildet Al die Verbb. Al_5Cu_2 und $AlCu_3$. Der Abhandlung ist eine Anzahl von Mikrophotogrammen beigegeben. *Lg.*

O. Boudouard. Über die Legierungen des Aluminiums mit Magnesium [7]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [8]). *Br.*

Leon Guillet. Beitrag zur Kenntnis der Aluminium-Eisenlegierungen und Aluminium-Manganverbindungen [9]). — Beim Reduzieren der Oxyde des Fe und Mn mit überschüssigem Al hat Vf. aus dem

[1]) Patentbl. 23, 1287. — [2]) Daselbst, S. 1472. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 699—706. — [4]) Gazz. chim. ital. 32, I, 34—45. — [5]) Vgl. JB. f. 1901, S. 431 f. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 253—266. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 27, 5—7. — [8]) Vgl. JB. f. 1901, S. 434. — [9]) Compt. rend. 134, 236—238.

Rk.-Prod. Legierungen von der Zus. Fe_2Al_3, $FeAl_3$, Mn_2Al_3, $MnAl_3$ und $MnAl_4$ isoliert. *Br.*

Wladyslaw Pruszkowski in Schodnica, Galizien. Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Metalle der Eisengruppe mit Aluminium. [D. R.-P. Nr. 132794][1]). — Schmilzt man zwei Atomgewichte der Metalle der Fe-Gruppe mit einem Atomgewicht *Al* zusammen, so entstehen Legierungen, deren Smp. viel höher liegt, als die Smpp. der Komponenten, und die beim Erhitzen bis zur Rotglut nichts an Härte und Resistenz verlieren. Als Beispiele solcher Legierungen werden angeführt: Ni_2Al, Fe_2Al oder $(Ni_{20}Fe_2)$, $Al_{11} = Ni_{20}Al_{10} + Fe_2Al$ usw. *Gthr.*

H. L. M. Demmler geb. Secrétan, P. A. Bethmont geb. Secrétan in Paris und F. C. G. Arbola geb. Secrétan in Reims. Aluminiumnickelbronze. [D. R.-P. Nr. 127414][2]). — Die *Bronze* besteht aus 89 bis 98 Proz. Cu, 9 bis 1 Proz. Al und 1 bis 1,5 Proz. Ni. *Gthr.*

Auguste Chasserau und Jules Auguste Mourlon in Paris. Aluminiumlegierung mit überwiegendem Gehalt an Aluminium. [D. R.-P. Nr. 133910][3]). — Die Legierung besteht aus 900 Tln. Al, 50 Tln. Bi, 25 Tln. Fe und 25 Tln. Ni. *Gthr.*

Firma Carl Berg in Eveking i. W. Verfahren zum Zähemachen von Aluminium-Silber-Legierungen. [D. R.-P. Nr. 132612][4]). — Die Zähigkeit der *Al-Ag-Legierungen* wird durch einen Zusatz von 0,1 bis 1 Proz. Mg erzielt. *Gthr.*

Carlo Formenti. Analysen wahrer italienischer Bauxite[5]). — Im Gegensatz zu den früheren Mitteilungen des Vfs.[6]) sind im südlichen Italien in der Provinz Aquila wahre Bauxite gefunden worden und zwar eine rote und eine rosafarbene Varietät. Diese hat Vf. untersucht und teilt die ermittelten Analysenzahlen in einer Tabelle mit:

	Rosaer Bauxit	Roter Bauxit	Bauxiterde	Rosaer Bauxit	Roter Bauxit	Rosaer Bauxit m. Erde
Spez. Gew.	3,18	3,23	3,3	3,15	3,25	3,2
Gewichtsverlust bei 100°	1,22	1,49	2,21	5,03	2,34	1,36
Gewichtsverlust bei 150°	1,47	1,81	2,58	5,29	2,62	1,43
Gesamtgewichtsverlust	11,36	10,29	11,38	13,30	12,72	11,37
SiO_2	3,14	3,22	4,97	2,85	3,05	3,86
TiO_2	3,19	2,80	2,14	2,55	2,44	2,24
P_2O_5	—	—	Spuren	—	—	Spuren
CO_2	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
SO_3	0,019	0,02	Spuren	Spuren	0,015	0,017
Korund (Al_2O_3)	1,70	1,73	2,38	1,46	2,54	2,16
Aluminiumsesquioxyd	54,00	54,06	51,13	57,52	55,01	53,26
Eisensesquioxyd	26,00	27,70	27,19	21,68	24,29	26,74
CaO	0,60	0,61	0,80	0,20	0,58	0,59
MgO	0,46	0,48	0,75	0,39	0,25	0,39
MnO	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

Br.

[1]) Patentbl. 23, 1219. — [2]) Daselbst, S. 404. — [3]) Daselbst, S. 1562. — [4]) Daselbst, S. 1146. — [5]) Gazz. chim. ital. 32, I, 453—461. — [6]) Daselbst 31, I, 452; JB. f. 1901, S. 436.

Charles Martin Hall in Niagara Falls, V. St. A. **Verfahren zur Herstellung reiner Tonerde aus Bauxit.** [D. R.-P. Nr. 135553][1]. — *Bauxit* wird unter Zusatz von Kohle im elektrischen Ofen so lange einer intensiven Schmelztemp. ausgesetzt, bis Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure red. sind und Si und Ti sich mit dem durch Reduktion erhaltenen oder zugesetzten Schwermetall, z. B. Fe, zu einer geschmolzenen Legierung zusammengeballt haben, die schließlich von der gereinigten *Tonerde* getrennt wird. Die Kohle kann durch Al oder Al-Legierungen ersetzt werden. *Gthr.*

A. Verneuil. **Künstliche Darstellung von Rubin durch Schmelzen**[2]. — Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln beim Schmelzen von Tonerde mittels der Knallgasflamme gelang es Vf., künstlichen Rubin herzustellen. In einem Falle wurde ein Rubin von annähernd 3 g gewonnen, der die gleiche Härte wie der natürliche Rubin besaß und von diesem nicht zu unterscheiden war. D. = 4,01. Häufig wurden indessen auch Steine erhalten, bei denen man mit der Lupe feine Bläschen erkennen konnte. *Br.*

Gilbert Rigg. **Über die gegenseitige Einwirkung von Tonerde und Eisenoxyd bei beginnender Weißglühhitze**[3]. — Analoge Erscheinungen, wie bei der Erhitzung von Tonerde und Fe_2O_3 beobachtete Vf., als er Fe_2O_3 und ZnO bis zur Rotglut erhitzte. Er fand, daß alsdann ZnO in Ammoniumcarbonat unl. wird. Es hängt von der Temperatur ab, ein wie großer Anteil von ZnO unl. wird. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen gleicher Mengen der beiden Oxyde über dem Bunsenbrenner wurden 27,5 Proz. ZnO, nach weiterem 1 stündigen Erhitzen über dem Gebläse 42,5 Proz. in Ammoniumcarbonat unl. Mischt man 1 Tl. Fe_2O_3 mit 4 Tln. ZnO und erhitzt $^1/_2$ Stde. über dem Bunsenbrenner, so geht die rote Farbe des Gemisches in eine goldbraune über. *Br.*

Arthur G. Levy. **Über die gegenseitige Einwirkung von Tonerde und Eisenoxyd bei beginnender Weißglühhitze**[4]. — Vf. verweist auf Riggs Mitteilung (vgl. vorstehendes Referat) und zeigt, daß auch Al_2O_3 und ZnO sich bei Rotglühhitze verbinden. Erzeugt man z. B. durch Fällen mit NH_3 und Ammoniumsulfid in einer Lsg., die Zn und Al enthält, eine Fällung, erhitzt den Niederschlag stark und behandelt ihn dann mit kochender HCl, so hält das unl. gebliebene Al_2O_3 bedeutende Mengen von ZnO zurück. *Br.*

G. J. Ward. **Die Rolle des Aluminiums in Hochofenschlacken**[5]. — Vf. stellt eine Reihe Analysen von Hochofenschlacken zusammen und berechnet das Verhältnis des O der Säuren zum O der Basen unter der Annahme, daß Al_2O_3 sauer, neutral oder basisch sei. Er kommt zu dem Ergebnis, daß in den Hochofenschlacken, in denen Gußeisen aus Al-reichen Erzen hergestellt wird, das Al als Basis vorhanden ist und äquivalente Mengen CaO vertritt. Die unter anderen Bedingungen gewonnenen Hochofenschlacken könnten das Al auch als Säure enthalten. *Br.*

E. Baud. **Aluminiumfluorid**[6]. — Vf. erhielt beim Auflösen von Al in HF oder in Kieselfluorwasserstoffsäure und Konzentrieren der Lsg.

---

[1]) Patentbl. **23**, 1674. — [2]) Compt. rend. **135**, 791—794. — [3]) Chem. News **85**, 24. — [4]) Daselbst, S. 47. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 452—453; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1256. — [6]) Compt. rend. **135**, 1103—1106.

auf dem Wasserbade oder in der Kälte über P_2O_5 ein fast unl. wasserhaltiges Fluorid, $Al_2F_6\,7\,H_2O$, auf Zusatz des doppelten Vol. absoluten A. zu der konz. neutralen Lsg. des Al in HF jedoch einen schnell kristallinisch werdenden Niederschlag von der gleichen Zus., dessen Lösungswärme in W. bei etwa 15° gleich + 3 Cal. beträgt. Die Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus und neutral gegen Helianthin. Das unl. Al-Fluorid löst sich zu 19 Proz. in HF, seine Lösungswärme in HF ist 9,88 Cal. Beide Fluoride bleiben über P_2O_5 unverändert. Im H-Strom erhitzt, entweichen zwischen 110 und 120° $4\,H_2O$, zwischen 150 und 170° $1\,H_2O$ und zwischen 210 und 250° nochmals $1\,H_2O$, so daß zuletzt $Al_2F_6 . H_2O$ zurückbleibt, welches sich erst bei lebhafter Rotglut zers. Beim Erhitzen im H-Strom sublimiert wasserfreies Al_2F_6, doch bildet sich daneben HF und ein Oxyfluorid. Das Al_2F_6 ist in allen Lösungsmitteln, selbst in konz. HF unl. Vf. berechnet die Bildungswärme des Al_2F_6 zu 499 Cal. *Br.*

W. Plotnikow. Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff [1]). — Ähnliche Verbb. wie sie früher Konowalow dargestellt hatte, wurden durch Vereinigung der drei Komponenten $AlBr_3$, CS_2 und organische Bromüre erhalten. Mit Bromoform entstand $AlBr_3 . CHBr_3 . CS_2$, mit Äthylidenbromid $AlBr_3 . CH_3 . CHBr_2 CS_2$. Diese Verbb. werden leicht durch W. zers. und geben dabei Dithiokohlensäurederivate. Es gelang auch, analog zusammengesetzte Verbb. von $AlBr_3$ darzustellen, die statt des organischen Bromürs Br enthalten. So erhält man beim Zugeben von Br zu einer CS_2-Lsg. von $AlBr_3$ zuerst die ölförmige Verb. $2\,AlBr_3 . Br_4 . CS_2$, welche nach Reinigung mit CS_2 kristallisierbar ist; bei weiterem Zugeben von Br wird aber ein Niederschlag $AlBr_3 . Br_4 . CS_2$ ausgeschieden nach der Gleichung $2\,AlBr_3 . Br_4 . CS_2 + CS_2 + 2\,Br_2 = 2\,[AlBr_3 . Br_4 . CS_2]$. Die beiden Verbb. sind l. in C_2H_5Br, $C_2H_4Br_2$ und $CHBr_3$. Beide Verbb. sind äußerst hygroskopisch, durch die geringste Menge Feuchtigkeit werden sie zers., wobei sie BrH ausscheiden und sich mit einer weißen Schicht von Aluminiumhydroxyd bedecken. Trägt man die beschriebenen Verbb. in Eiswasser ein, so zers. sie sich unter Entw. von Br und BrH; zugleich scheidet sich ein schweres dunkelrotes Öl ab. Dieses ist in Ä., A., Ligroin und CS_2 l. und scheidet sich aus diesen Lsgg. als weißer Körper kristallinisch ab. Smp. 126°. Die Zus. entspricht der Formel $C_2S_3Br_6$ und scheint mit dem von Hell und Urech [2]) beschriebenen Carbotrithiohexabromid identisch zu sein. Beim Erwärmen zers. sich die Verb. $2\,AlBr_3 . Br_4 . CS_2$ in $AlBr_3$ und CS_2Br_4, während die Verb. $AlBr_3 . Br_4 . CS_2$ in $AlBr_3$, Br und CS_2 zerfällt. *Br.*

Dr. Johannes Bock in Oberlößnitz bei Dresden. Verfahren zur Herstellung schwefelsaurer Tonerde von hoher Reinheit und leicht und klar löslicher kristallisierter Form. [D. R.-P. Nr. 131314] [3]). — Man kocht eine Lsg. von *schwefelsaurer Tonerde* im Vakuum bis zur Kristallbildung ein und führt durch Zugabe weiterer Lsgg. ein Wachsen der Kristalle herbei, worauf die Masse durch Pressen, Schleudern, Nutschen oder dergleichen in reine Kristalle und Mutterlauge getrennt wird. *Gthr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 127—135; vgl. auch JB. f. 1901, S. 439 f. — [2]) Ber. 15, 273 u. 987; JB. f. 1882, S. 255. — [3]) Patentbl. 23, 1011.

A. Recoura. Einwirkung der Salzsäure auf die Sesquisulfate des Aluminiums, Chroms und Eisens [1]). — Beim Erhitzen der Sulfate des Al, Cr und Fe mit HCl erhielt Vf. die Verbb. $AlSO_4Cl.6H_2O$, $CrSO_4Cl.6H_2O$ und $Fe_2 3SO_4.SO_4H_2.8H_2O$. Die 6 Moll. H_2O des Chromchlorosulfats sind Konstitutionswasser. Entfernt man 1 Mol. dieses W., indem man das Chromchlorosulfat längere Zeit auf 85° erwärmt, so tritt auch der H_2SO_4-Rest in die komplexe Verb. ein, die schon das Cl enthält. Das Cl ist nicht durch $AgNO_3$ fällbar, während vor dem Erhitzen auf 85° die Gesamtmenge der H_2SO_4 durch $BaCl_2$ abgeschieden werden kann. Bei längerem Erhitzen auf 85° verliert die Verb. noch mehr W., zugleich auch HCl und wird schwerer l. Das Aluminiumchlorosulfat ist ll. in W. und beinahe unl. in A. Im Gegensatz zum Chromchlorosulfat wird es durch W. zers. Merkwürdigerweise erhält man durch Erhitzen von $Fe_2(SO_4)_3$ mit HCl kein analoges Chlorosulfat, sondern ein Chlorür und ein saures Sulfat. *Br.*

Alfred H. White. Die volumetrische Bestimmung der Tonerde sowie der freien und gebundenen Schwefelsäure in Alaunen [2]). — 3 g des Alauns werden in W. gelöst, zu 25 ccm dieser Lsg. 50 ccm einer genau neutralen 10%igen Seignettesalzlsg. gegeben und der Verbrauch an $^1/_5$ n-$Ba(OH)_2$-Lsg. unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator festgestellt. Man erhält so die Summe der freien und an Tonerde gebundenen H_2SO_4. Eine zweite Probe von 25 ccm verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in 50 ccm genau neutraler 10%iger Natriumcitratlsg. und titriert nach 10 Min. langem Stehen wie vorher. Die Differenz zwischen den bei beiden Titrationen gefundenen Werten ist äquivalent dem dritten Teile der an Tonerde gebundenen H_2SO_4 und somit auch dem dritten Teile der Tonerde selbst. *Lg.*

Duboin. Über die Verbindungen des Aluminiums mit Chromsesquioxyd [3]). — Lecoq de Boisbaudran hat 1888 aus seinen eigenen Versuchen über die Vereinigung von Al_2O_3 und Cr_2O_3 beim Erhitzen geschlossen, daß das Chromoxyd im Rubin als Sesquioxyd vorhanden sei. Vf. fand, daß das bei diesen Versuchen nicht gebundene Chromoxyd — sei es wasserfrei oder sei es kristallisiert — nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf Weißglut von Al_2O_3 durch Behandlung mit $KClO_3$, sowie ersteres sich rasch löst, quantitativ getrennt werden kann. Auf diese Weise läßt sich feststellen, wieviel Cr_2O_3 sich im obigen Falle mit Al_2O_3 verbunden hatte. Aus verschieden zusammengestellten Gemischen von Cr- und Al-Ammoniumalaun konnte das Cr quantitativ abgeschieden werden, wenn sie mit Ammoniumcarbonat gefällt und die Niederschläge erhitzt und wie oben behandelt wurden. Hierbei ergab sich, daß Gemenge, die wenig Cr_2O_3 und viel Al_2O_3 enthielten, mehr oder weniger rosaviolett waren, während diejenigen, die aus viel Cr_2O_3 und wenig Al_2O_3 bestanden, grün waren. Ferner zeigte sich, daß die Menge Cr_2O_3, die man mit Al_2O_3 vereinigen kann, viel größer ist, als Lecoq de Boisbaudran annahm, während sich seine Ansicht über den Zu-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 1155—1160; Compt. rend. 135, 163—165, 736—738. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 457—466. — [3]) Compt. rend. 134, 840—842, 1008.

stand des Cr_2O_3 im Rubin bestätigte. Indessen darf man nicht aus der Farbe auf den Cr-Gehalt schließen. Denn Gemenge, die 15 Proz. Cr enthielten und mittels calcinierten Al_2O_3 dargestellt wurden, waren zwar rosaviolett gefärbt, besaßen aber einen geringeren Cr-Gehalt als die noch rosa gefärbten Gemenge, die mit gelatinösem Al_2O_3 hergestellt wurden, und zeigten dennoch eine ähnliche Farbe wie die Gemenge mit 28 Proz. Cr. *Br.*

Max Gröger. Über Aluminiumchromat [1]). — Vf. versetzte eine Lsg. von 94,9 g Kalialaun in 1 Liter W. mit je 30, 60 und 90 ccm einer normalen Kaliumchromatlsg. und fand durch Untersuchung der entstandenen Niederschläge, daß der durch geringe Mengen Kaliumchromat gefällte Niederschlag ein völlig chromsäurefreies basisches Aluminiumsulfat ist. Wird die Mischung der Alaun- und Kaliumchromatlsg. dem Molekularverhältnis $Al_2O_3 : 2\,CrO_3$ entsprechend hergestellt, so entsteht überhaupt kein Niederschlag mehr, beim Verdunsten gibt diese Lsg. Kristalle von Kaliumbichromat. Bei der Mischung von je 100 ccm einer Lsg., die 48,3 g reines Aluminiumchlorid im Liter enthielt, mit je 30, 60 und 90 ccm einer normalen Kaliumchromatlsg. entstand in allen drei Fällen basisches Aluminiumchromat von der Zus. $2\,Al_2O_3 . CrO_3 . 6\,H_2O$. Die Zus. dieses Niederschlages scheint von den bei der Fällung eingehaltenen Mengenverhältnissen unabhängig zu sein. Zur Prüfung der Einw. von Chromsäure auf Aluminiumhydroxyd wurde die mit überschüssigem NH_3 aus einer Aluminiumchloridlsg. gefällte und mit W. ausgewaschene Tonerde nach dem Trocknen mit wechselnden Mengen einer wäss. Lsg. von reinem Chromtrioxyd versetzt. Es zeigte sich, daß je 5 g reines, trockenes Aluminiumhydroxyd mit einer Lsg. von je 5 g Chromtrioxyd in 200 bzw. 100 und 50 ccm W. bei Zimmertemperatur in wochenlanger Berührung Lsgg. gaben, in denen das Molekulargewichtsverhältnis $Al_2O_3 : CrO_3$ wie 1 : 4,47 bzw. 1 : 4,32 gefunden wurde. *Br.*

Eisen.

G. Linck. Der Meteorit (Chondrit) von Meuselbach i. Th. [2]). — Die Erze des 870 g schweren Meteorits sind ziemlich unregelmäßig verteilt und bestehen aus Ni-Eisen, Troilith und Cr-Eisenerz. Das Ni-Eisen hat eine der Legierung $(NiCo)Fe_6$, also eine dem Kamazit entsprechende Zus. Unter den durch Königswasser zersetzbaren Silikaten herrscht ein Olivin von der empirischen Zus. $(Fe_2Mg_5)_2SiO_4$ vor; das Analysenergebnis des unl. Silikatanteils läßt auf Bronzit als wesentlichen Bestandteil schließen. *Br.*

Stanislas Meunier. Untersuchung des meteorischen Eisens von Guatemala [3]). — Eine Probe des im vorigen Jahre aufgefundenen 5,72 kg schweren Eisens ließ sich leicht spalten und zeigte dabei eine ausgesprochene Lamellarstruktur. Die D. betrug 7,160 bei 14°. Die mit HCl erzeugte Ätzfigur ließ kleine Säulen von Kamazit und Plessit erkennen. Das Eisen löste sich leicht in HCl unter schwacher Ent-

[1]) Ber. 35, 3420—3424. — [2]) Ann. d. K. K. nat.-hist. Hofmus. 13, 103—114; Zeitschr. Krist. 35, 412—413; Ref. Chem. Centr. 73, I, 282. — [3]) Compt. rend. 134, 755—756.

wickelung von H_2S und Hinterlassung eines kristallinischen Niederschlages von Schreiberit. Die Analyse ergab in Prozz.: Fe 89,991, Ni 9,052, Co Spuren, FeS 0,443, Schreiberit 0,684. Dieses Eisen gehört demnach zum Typus des Schwetzits. *Br.*

G. P. Merill. Über einen Meteorstein, der am 15. Mai 1900 nahe bei Felix, Perry County, Alabama, fiel[1]). — Vf. untersuchte ein 2049 g schweres Stück des Meteorsteins, fand darin Fragmente von Olivin, Augit und Enstatit, sowie Nickeleisen und Troilit, und vermutet, daß ein feldspatartiges Mineral vorliege. Zus.: Fe 2,59, Ni 0,36, Co 0,08, Cu 0,01, SiO_2 33,57, Al_2O_3 3,24, Cr_2O_3 0,80, FeO 26,22, FeS 4,76, MnO 0,68, NiO + CoO 1,01, CaO 5,45, MgO 19,74, K_2O 0,14, Na_2O 0,62, C (Graphit) 0,36, H_2O bei 110° 016, Summa 99,79, D. 3,78. *Br.*

O. C. Farrington. Einwirkung von Kupfersulfat auf Eisenmeteoriten[2]). — Vf. hat eine Anzahl von Eisensteinen auf ihr Verhalten gegen neutrales $CuSO_4$ untersucht und gefunden, daß die von Wöhler aufgestellte Zusammenstellung auf Grund der späteren Untersuchungen teils erweitert, teils verkleinert werden mußte. Als aktiv werden die Steine bezeichnet, welche beim Eintauchen in eine neutrale $CuSO_4$-Lsg. auf ihrer Oberfläche Cu abscheiden. Entgegen den früheren Versuchen benutzt Vf., da $CuSO_4$-Lsg. schwach sauer reagiert, eine Lsg. von $CuSO_4$, der bis zur Entstehung eines geringen Niederschlages einige Tropfen NaOH zugesetzt sind. Die Abscheidung von Cu ist abhängig von dem Ni-Gehalt, und da die Meteoreisensteine stets Ni enthalten, dient sie zugleich als Erkennungszeichen für Meteoreisensteine. *Br.*

E. Zalinsky. Über die Löslichkeit der Eisenerze in Fluorwasserstoffsäure[3]). — Vf. zeigt, daß entgegen der Angabe in Lehrbüchern der Magnetit in HF l. ist. Auch andere Fe-Erze prüfte er auf ihr Verhalten zur HF und fand, daß, wenn man auf das feine Pulver drei Tage HF einwirken läßt, sich Magnetit und Ilmenit unter Bildung von Eisenfluorid FeF_3 völlig auflösen, Hämatit etwas angegriffen wird, Magnetkies etwas mehr, aber immerhin in sehr geringem Maße. Pyrit und Chromit sind völlig unl. *Br.*

Firma E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. [D. R.-P. Nr. 126839][4]). — Heiße Lsgg. von *Eisenchlorür* werden unter Bewegung des Elektrolyten oder der Kathode elektrolysiert. Hierdurch können *Fe-Platten* von stärkerer Dicke als bisher gewonnen werden. *Gthr.*

A. Skrabal. Über Darstellung von reinem Eisen[5]). — Das aus einer Ammoniumferrooxalatlsg. auf einen Pt-Blechstreifen elektrolytisch gefällte Fe ist C-haltig. Bringt man jedoch diese so präparierte Elektrode anodisch in einen Elektrolyten, welcher aus einer mit H_2SO_4 schwach angesäuerten oder neutralen Lsg. von Ferrosulfat besteht und verwendet als Kathode einen zweiten Pt-Blechstreifen, so scheidet sich auf diesem bei Anwendung einer sehr geringen Elektrodenspannung (etwa 0,4 Volt) Fe von kristallinischer Struktur und rein weißer Farbe aus. *Br.*

---

[1]) Geolog. Centr. 2, 355; Ref. Chem. Centr. 73, II, 403. — [2]) Sill. Amer. J. [4] 14, 38—42. — [3]) Centr. f. Mineral. 1902, S. 647—649; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1522. — [4]) Patentbl. 23, 97. — [5]) Ber. 35, 3404—3405.

C. Otto. Unmittelbare Eisenerzeugung[1]). — Vf. bespricht die historische Entwickelung der Fe-Erzeugung und schlägt auf Grund der dabei gemachten Beobachtungen vor, schmiedbares Fe unmittelbar aus dem Erz zu gewinnen, um jederzeit schnell an Ort und Stelle den Bedarf an Fe zu decken. Sein Verfahren unterscheidet sich von dem alten dadurch, daß der bedeckte Tiegel in einen Ofen gestellt wird, welcher während des Prozesses durch Gebläseluft unter 1 Atm. Überdruck steht. Infolge des höheren Luftdruckes wird die Verbrennung beschleunigt und die Wärmeentwickelung erhöht. Die von dem Ofen bei der direkten Fe-Erzeugung abfließenden komprimierten Feuergase lassen sich wie die Gichtgase des Hochofens für Arbeitszwecke ausnutzen. *Br.*

Fritz Projahn in Stolberg bei Aachen. Verfahren zur direkten Eisenerzeugung durch Überleiten eines vorgewärmten reduzierenden Gasstromes über glühendes Erz. [D. R.-P. Nr. 136776][2]). — Die *Eisenerze* werden in aufeinander folgenden, heizbaren Kammern aufgeschichtet, durch welche ein überschüssiger Gasstrom so geleitet wird, daß das frische Gas stets in die Kammer eintritt, in welcher sich das am weitesten reduzierte Erz befindet. *Gthr.*

Albert Simon in Bordeaux. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Eisen, Mangan oder Ferromangan. [D. R.-P. Nr. 131414][3]). — Die Oxyde des *Mn* und *Fe* sind in geschmolzenem CaF_2 l., und die Metalle können aus dieser Lsg. elektrolytisch abgeschieden werden, wenn ein Gleichstrom Anwendung findet, der die notwendige Wärmewirkung zum Schmelzen des Gemisches liefert. Liegt der Smp. der Lsg. nicht wesentlich über dem des Mn (1300 bis 1400°) oder des Fe (1500 bis 1600°) und bleibt die Zus. der Mischung konstant, so erfolgt die Bildung des flüssigen Metalls ohne Unterbrechung. Das *Si* verbindet sich mit dem F zu einem gasförmigen *Fluorid*, welches entweicht. Durch Einw. des F auf die Anode oder den im Bade vorhandenen C entsteht *Kohlenstofftetrafluorid*, welches auf den freien P oder auf die Phosphide einwirkt und, z. B. nach der Gleichung $2P_2Mn_3 + 3Mn + 3CF_4 = 4PF_3 + 3Mn_3C$, *Phosphortrifluorid* bildet, das gasförmig entweicht. Ebenso zers. CF_4 die Kieselsäure oder Silicide und bildet, z. B. nach der Gleichung $CF_4 + SiO_2 = CO_2 + SiF_4$, *Siliciumtetrafluorid*, das entweicht. Soweit das PF_3 nicht entweicht, bildet es in Ggw. von Kieselsäure nach der Gleichung $4PF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 6O + 4P$ ebenfalls SiF_4 und P. Letzterer kann durch Verflüchtigung entfernt werden, ohne daß er mit Mn in Verb. tritt. *Gthr.*

Ambrose Monell in Pittsburg, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Martinstahl. [D. R.-P. Nr. 136496][4]). — Man erhitzt in einem basischen Martinofen ein Gemenge von *Erz*, *Kalk* und *Roheisen* bis zur Rotglut und führt dann flüssiges Roheisen zu. Unter Bildung einer basischen Schlacke werden P, Si und Mn, sowie ein Teil des C schnell oxydiert. Nach $^1/_2$ Stunde ist der P aus dem Metall zum größten Teil entfernt; die Schlacke wird abgezogen und das Eisen bei erhöhter Temperatur entkohlt. *Gthr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 181—182. — [2]) Patentbl. 23, 1760. — [3]) Daselbst, S. 1014. — [4]) Daselbst, S. 1719.

Compagnie des Forges de Chatillon, Commentry et Neuves-Maisons in Paris. Nickelstahl zur Herstellung einseitig cementierter Panzerplatten, welche nur einer einmaligen Härtung unterworfen zu werden brauchen. [D. R.-P. Nr. 130604][1]). — Der *Stahl* hat einen Gehalt von 5 bis 6 Proz. *Ni*, mindestens 0,5 Proz. *Cr* und 0,10 bis 0,15 Proz. *C*. *Gthr.*

Wladyslaw Pruszkowski in Schodnica. Verfahren zur Herstellung von leicht schweißbarem und härtbarem Kobaltstahl. [D. R.-P. Nr. 130686][2]). — In einem Tontiegel wird sehr reines, weiches *Fe* mit Holzkohlenpulver und mit einem der Metallsalze der Cr-Gruppe — Cr_2O_3, MoO_4H_2, WO_4H_2, UO_2 — oder mit TiO_2 in näher bezeichneten Mengen verschmolzen. Andererseits werden 1000 Tle. Federstahl von 0,65 Proz. C-Gehalt mit 32,2 Tln. *Co* verschmolzen und zu dem Schmelzflusse bestimmte Mengen der obigen Legierung hinzugegeben. Nach dem Erstarren wird der Guß zur hellen Rotglut erhitzt und ausgeschmiedet. *Gthr.*

Carl Fr. Eckert jr. in St. Johann-Saarbrücken. Verfahren zur Herstellung von Chromeisen in einem mit Kohlenfutter ausgekleideten Martinofen. [D. R.-P. Nr. 127864][3]). — Als Einsatz dient folgendes Gemenge: 470 kg Chromerz, 137 kg Holzkohle, 196 kg Quarz, 84 kg Kalk, 104 kg Glas, 9 kg Ton. Dieser Einsatz kommt in einen Martinofen, dessen Herdfutter folgende Zus. hat: 40,3 Proz. Graphit, 40,32 Proz. Koks und 19,36 Proz. Ton. Die Kohlung erfolgt wahrscheinlich vom Herdfutter aus. *Gthr.*

Carl Caspar in Ründeroth und Friedrich Oertel in München. Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltender Chrom-Siliciumstahl nebst Verfahren zu seiner Herstellung. [D. R.-P. Nr. 127226][4]). — Der *C*-Gehalt des bis 1,5 Proz. *Ni* enthaltenden *Stahls* beträgt weniger als 0,6 Proz., der *Cr*- und *Si*-Gehalt zusammengenommen 1,5 bis 2,5 Proz. *Gthr.*

P. Reusch. Entfernung des Schwefels aus dem Koks und Roheisen im Cupolofen[5]). — Nach Behauptung von West soll ein Unterschied von 0,01 Proz. S (0,03 Proz. statt 0,02 Proz.) die Güte des Gießereiroh-Fe stark beeinflussen und vielfach Fehlguß zur Folge haben. Vf. zeigt an Versuchen, daß der S bis auf Spuren entfernt werden kann, durch Verschlacken im Cupolofen unter Zusatz von Mn-Erzen. Als Zuschlag wurden Mn-haltiger Tonschiefer bzw. Mn-Erz und Kalk verwendet. Trotz des höheren S-Gehaltes dieser Materialien und selbst bei Verwendung von Koks mit 2 Proz. S zeigte doch bei Mn-Zuschlag das im Cupolofen umgeschmolzene Fe keine S-Aufnahme. *Br.*

Ferd. Fischer. Zur Theorie des Bessemerverfahrens[6]). — Vf. bezeichnet die von Ponthière veröffentlichten thermochemischen Berechnungen als unrichtig und stimmt den von Ehrenwerth ausgeführten thermochemischen Berechnungen der bei der Entphosphorung des Fe auftretenden Prozesse nur teilweise bei. Auch der Hypothese von Müller, daß der Bessemerprozeß nur eine indirekte Verbrennung darstelle und die direkte Verbrennung unmerkbar sei, kann er sich

---

[1]) Patentbl. 23, 821. — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 391. — [4]) Daselbst, S. 166. — [5]) Stahl u. Eisen 22, 415—416; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1256. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 612—615.

nicht anschließen. Nach den Untersuchungen des Vfs. würde es besonders für die Kleinbessemerei von Vorteil sein, statt der Gebläseluft Sauerstoff zuzuführen. Infolge einer Anzahl chemischer Umsetzungen tritt beim Bessemerverfahren starke Wärmeentwickelung auf. Auf Grund einer Reihe von Beobachtungen, die in chemischen Gleichungen wiedergegeben sind, kommt Vf. zu dem Schluß, daß beim Bessemerprozeß neben der direkten Verbrennung eine Menge umkehrbarer Rkk. auftreten, welche einem Gleichgewichtszustande zustreben, der von der Wärmetönung, der Temperatur und den Mengenverhältnissen abhängig ist. *Br.*

Louis Michel Bullier und Société des Carbures Métalliques in Paris. Verfahren zur Rückkohlung von Flußeisen mittels Calciumcarbids oder eines anderen Alkalierdcarbids. [D. R.-P. Nr. 126997][1]). — Man führt in das Metallbad eine Mischung des *Carbids* mit einem Körper ein, der dieses zu zers. und C frei zu machen imstande ist; z. B. mit einem Halogensalz, dessen Metall sich nicht in ein Carbid umwandeln oder mit C nicht verbinden kann. Unter diesen Bedingungen verbindet sich der frei werdende C leicht mit dem Eisen zu *Stahl*. *Gthr.*

Cleland Davis in Washington. Verfahren zum Kohlen der Oberfläche von Eisen- und Stahlgegenständen mit Hilfe des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 134356][2]). — Man läßt zwischen Kohlenelektroden und dem Werkstück Lichtbögen entstehen. Die *Kohlung* erfolgt unter Luftabschluß. *Gthr.*

Georg Woelfel in Berlin. Verfahren zur Wiederherstellung von verbranntem Stahl. [D. R.-P. Nr. 126179][3]). — Nach Behandlung mit einem Gemenge von Borax (8 Tle.), Salmiak (2 Tle.), Colophonium (4 Tle.) und Salpeter (1 Tl.) bei Hellrotglut wird der *Stahl* in bekannter Weise gehärtet. *Gthr.*

Dr. Paul Galopin in Genf. Stahlhärtungsmittel. [D. R.-P. Nr. 128490][4]). — Das Härtungsmittel kennzeichnet sich durch die Anwendung von *Glycerin* in Ggw. von *W.* Außerdem können auch Chloride der Alkalien bzw. Erdalkalien beigemengt werden. *Gthr.*

William R. Bennett in New-Britain (Conn., V. St. A.). Verfahren zum Härten und Anlassen von Stahl. [D. R.-P. Nr. 133011][5]). — Der erhitzte *Stahl* wird in W. abgekühlt und dann in Öl getaucht, bis dieses die Temperatur des Stahls angenommen hat. Man erhitzt dann das Öl mit dem Stahl bis zur Anlaßtemperatur und kühlt letzteren in Sägemehl langsam ab. *Gthr.*

Rudolf Wittmann in Haspe in W. Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Guß. [D. R.-P. Nr. 133730][6]). — Geschmolzenes *P*-reiches *Thomaseisen* wird bis zur Beseitigung der Nebenbeimengungen verblasen. Dann wird so viel C in Form von *Kokspulver* zugeführt, bis das Eisen so dünnflüssig wird, daß es zu Gußstücken vergossen werden kann. Die Gußstücke werden mit Oxydationsmitteln verpackt und einem Temperprozeß unterworfen. *Gthr.*

Otto E. Wolff in Berlin. Verfahren der Rostverhütung bei der Bearbeitung von Eisen und Stahl mittels Bohr- und Schneidewerkzeuge

---

[1]) Patentbl. 23, 135. — [2]) Daselbst, S. 1611. — [3]) Daselbst, S. 5. — [4]) Daselbst, S. 571. — [5]) Daselbst, S. 1287. — [6]) Daselbst, S. 1455.

[D. R.-P. Nr. 128706][1]). — Dem als Kühlmittel dienenden Öle oder dergleichen wird ein *Alkaliborat* oder bei anwesendem Alkali *Borsäure* zugesetzt. *Gthr.*

J. I. D. Hinds und Myrtis Louise Cullum. Photometrische Bestimmung des Eisens[2]). — Die von Hinds[3]) vorgeschlagene photometrische Methode läßt sich mit Vorteil für die Bestimmung von Fe als Berlinerblau anwenden. Da dieses jedoch sowohl in einem Überschuß des Eisensalzes, sowie von Kaliumferrocyanid l. ist, muß man auf die folgende Weise verfahren. Die in einer zur Füllung des Photometers hinreichenden Menge vorhandene Lsg. wird unter häufigem Umschwenken tropfenweise mit 5%iger Kaliumferrocyanidlsg. versetzt. Zunächst bildet sich eine blaue Lsg., dann ein Niederschlag, der bei weiterem Zusatz in eine feine Verteilung übergeht und sich dann löst. Sobald die photometrische Zahl zu steigen beginnt, was in dem Augenblick der Fall ist, wo der Niederschlag anfängt sich zu verteilen, wird endgültig abgelesen. Für die prozentische Berechnung des Fe-Gehaltes der Lsg. sind besondere Formeln zugrunde zu legen. Das photometrische Verfahren, das sehr genaue Werte liefert, ist nur anwendbar, wenn keine anderen, durch Ferrocyankalium fällbaren Metalle vorhanden sind. *Lg.*

F. Seiler und A. Verda. Über die quantitative Bestimmung des Eisens[4]). — Vff. besprechen zunächst die seit längerer Zeit angewendeten kolorimetrischen Verfahren mit Kaliumferrocyanid und mit Ammoniumrhodanat. Sie geben einer von ihnen ausgearbeiteten titrimetrisch-kolorimetrischen Methode den Vorzug. Versetzt man eine verd. hellrote Lsg. von Eisenrhodanat mit einer Lsg. von Ferrocyankalium, so tritt das Verschwinden der rotbraun werdenden Färbung und das Erscheinen einer grünen Färbung (die nach einiger Zeit in Blau übergeht) ziemlich scharf bei dem Punkte auf, wo die angewendete Menge des Ferrocyankaliums der von der Theorie zum Zersetzen des Eisensulfocyanats verlangten entspricht. So lange nur eine Spur von Eisenrhodanat vorhanden ist, läßt sich die Färbung von Berlinerblau nicht beobachten und die Lsg. erscheint noch braun. Die Rk. geht nach folgender Gleichung vor sich: $3[Fe(CN)_6K_4] + 2Fe_2(CNS)_6 = [Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 12KSCN$. Am einfachsten stellt man die Ferrocyankaliumlsg. so dar, daß jedes angewendete ccm derselben 0,001 g Fe entspricht. An einigen nach dieser Methode ausgeführten Analysen, verglichen mit den gravimetrisch ermittelten Werten, wird die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode erwiesen. *Br.*

Wilhem Heinrich Gintl. Studien über die maßanalytische Bestimmung des Eisens und eine Methode der Reduktion von Eisenoxydverbindungen[5]). — Die Prüfung der verschiedenen Verfahren zur direkten maßanalytischen Bestimmung des Fe_2O_3, sowie zur maßanalytischen Bestimmung des FeO ergab, daß eine Anzahl als brauchbar bezeichneter Methoden besonders dann keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, wenn es sich um Bestimmung kleiner Mengen Fe handelt. So

---

[1]) Patentbl. 23, 535. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 848—852. — [3]) Chem. News 73, 285; JB. f. 1896, S. 2084. — [4]) Chemikerzeit. 26, II, 803—804. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 398—402, 424—434.

werden die verschiedenen $ZnCl_2$-Methoden als fehlerhaft bezeichnet. Von den jodometrischen Methoden lieferte die von de Koninck und E. Nikoul gute Resultate, doch wird sie als zu umständlich bezeichnet. Da die Reduktion von FeO_3-Salz mittels Zn oder Zn-Staub sich als unzuverlässig erwiesen hatte, weil diese Stoffe nie frei von Verunreinigungen sind, benutzte Storch als Reduktionsmittel Cu, fand jedoch dabei stets einen kleinen Mehrverbrauch an Permanganatlsg. (0,04 ccm $^1/_{10}$-Permanganatlsg. bei einem Gesamtverbrauch von 20,7 ccm), der bei Bestimmung sehr kleiner Fe-Mengen sich merklich fühlbar machte. Er erklärt diese Erscheinung dadurch, daß nach Zerfall des zunächst entstehenden Cu_2O-Salzes in CuO-Salz und Cu sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem CuO-Salz, dem Cu_2O-Salz und dem metallischen Cu einstellt, der zur Folge hat, daß eine geringe Menge von Cu_2O in Lsg. bleibt. War diese Annahme richtig, so mußte bei der Reduktion einer Fe_2O_3-Salzlsg. eine größere Menge Cu in Lsg. gehen, als man nach der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 + Cu = 2FeSO_4 + CuSO_4$ erwartet hatte, was auch durch Versuche bestätigt wurde. Zwar gibt die Storchsche Reduktionsmethode innerhalb gewisser Grenzen befriedigende Resultate, indessen ist sie für die Bestimmung kleiner Fe-Mengen ungeeignet. Die direkte Reduktion selbst konz. Fe_2O_3-Salzlsgg. mit H unter Verwendung von Pt-Mohr als Kontaktmittel liefert gute Resultate, doch ist sie für die Praxis zu zeitraubend. Dagegen lieferte die Verwendung eines mit H beladenen Palladiumdrahtes sehr gute Ergebnisse. Die Beladung mit H geschah durch Verwendung des Palladiumdrahtes als Kathode bei der Zers. von mit H_2SO_4 angesäuertem W. unter Benutzung von Pt als Anode. Als Stromquelle dienten zwei hintereinander geschaltete Bunsenelemente. Der mit H beladene Palladiumdraht wurde direkt in die in einen Kolben eingemessene angesäuerte Fe_2O_3-Lsg. gebracht, der Kolben mit Bunsenventil verschlossen und auf dem Wasserbade digeriert. Dabei trat sofort lebhafte, vom Palladiumdraht ausgehende Gasentwickelung auf, während sich die Fl. sichtlich entfärbte. Die Titration mit $KMnO_4$ der auf diese Weise red. Fe_2O_3-Salzlsgg. bietet keine Schwierigkeit. Die beschriebene Reduktiosmethode hat den Vorteil, daß sie in schwefelsaurer Lsg. kein fremdes Metall in die Lsg. einführt. *Br.*

A. E. Haswell. Die Volumetrie des Eisens mit Natriumthiosulfat und eine Modifikation der Methode[1]). — Vf. modifiziert seine früher beschriebene Methode, Fe in Fe_2O_3-Salzlsgg. durch Titration mit Natriumthiosulfat und salicylsaurem Na als Indicator zu bestimmen, da sie von Gintl[2]) für die Bestimmung kleiner Fe-Mengen nicht als brauchbar bezeichnet worden war, was auch er durch Nachprüfung bestätigen konnte. Zur Erreichung einer größeren Genauigkeit empfiehlt er, das überschüssige Natriumthiosulfat nicht, wie früher angegeben, mit Kaliumchromatlsg., sondern mit Fe-Lsg. von demselben Gehalt zurückzutitrieren wie die, in welcher die Bestimmung vorgenommen wurde. *Br.*

Felix Bischoff. Beiträge zu der Analyse des Eisens[3]). — Vf. glaubt, daß die bei Fe-Analysen erhaltenen Resultate besonders deswegen häufig abweichen, weil bei der Probenahme nicht sorgfältig genug ver-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 1265—1267. — [2]) Siehe vorstehendes Ref. — [3]) Stahl u. Eisen **22**, 719—727, 754—759; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 611—612.

fahren und dabei die ungleichmäßige Zus. des Fe nicht hinreichend beachtet wird. Zur Untersuchung des Fe nur bestimmte vereinbarte Methoden zu verwenden, hält Vf. nicht für empfehlenswert. Er behandelt die Einzelheiten der C-P-Mn-Cu-As-S-Bestimmung und gibt eine Zusammenstellung von 53 vollständigen Analysen verschiedener Fe-Sorten. Die bei der Entbindung des S aus Fe mit dem H_2S stets auftretende organische S-Verb. sei nicht CS_2, sondern wahrscheinlich eine CS_2-Wasserstoffverb. *Br.*

Naske. Beiträge zur Analyse des Eisens [1]). — Die Vorschläge von Bischoff [2]) werden bemängelt. Für die C-Bestimmung im Roh-Fe oder Stahl ist die Lsg. in $CuCl_2$-NH_4Cl oder mit J und Verbrennung im O-Strome zu umständlich. Kürzer und ebenso sicher ist die Verbrennung in Chromschwefelsäure. P wird am besten als Phosphormolybdänniederschlag bestimmt. Daß bei der S-Bestimmung die flüchtigen organischen S-Verbb. bis zum NaOH-Fläschchen gelangen, wie Bischoff angibt, ist nicht anzunehmen, sie bleiben schon in der chlorierenden Fl. zurück. Auch sei es falsch, die entweichenden S-haltigen Gase in Ag-Salzlsgg. aufzufangen und durch Abscheidung von Ag_2S zu bestimmen, da möglicherweise AsH_3, PH_3 und SiH_4 Ag red. *Br.*

Felix Bischoff. Beiträge zur Analyse des Eisens [3]). — Die Einwendungen von Naske [4]) hält Vf. für ungerechtfertigt. Es habe ihm daran gelegen, die sicherste C-Methode zu wählen. Im Phosphormolybdänniederschlage schwankt der P-Gehalt zwischen 1,27 bis 1,75 Proz. Der S der organischen S-Verbb. findet sich in dem mit KOH und unterchlorigsaurem Na beschickten Glase. Die Fe-Legierungen entwickeln beim Lösen mit HCl keinen AsH_3 usw., wohl aber beim Lösen in H_2SO_4. Daher ist Vfs. Ag-Methode beim Lösen in HCl durchaus richtig und außerdem sicherer als die Bestimmung des S als $BaSO_4$. *Br.*

George T. Dougherty. Beiträge zur Eisenanalyse [5]). — Bekanntlich geben alle Bestimmungen von S im Fe, welche auf der Entwickelung von H_2S beruhen, um 0,005 bis 0,025 Proz. zu niedrige Resultate. Genaue Werte erhält man, wenn man die Fe-Späne zuvor in einem nicht oxydierenden Gasstrome oder nach Vorschlag des Vfs. direkt über einem Bunsenbrenner erhitzt, nachdem man die Späne mit einem Stückchen Filtrierpapier bedeckt hat. Vf. bestimmt alsdann den H_2S entweder gewichtsanalytisch nach Oxydation durch HBr oder maßanalytisch, indem er den aus 5 g Fe-Spänen mit HCl entwickelten H_2S durch KOH-Lauge in einem Will-Varrentrappschen Rohre absorbiert, die Fl. verd., ansäuert und mit J-Lsg titriert. — Der *Graphit* wird durch direkte Wägung bestimmt. 1 g Substanz wird mit 60 g HNO_3, D. 1,13, übergossen, das Gemisch nach etwa 30 Min. 5 Min. lang im Sieden gehalten und danach durch einen Goochtiegel filtriert, der als Filterschicht eine Scheibe von bei 115° getrocknetem Filtrierpapier enthält. Nach Auswaschen mit verd. HNO_3, heißem W., 10- bis 15%iger KOH, heißem W., verd. HCl, heißem W., A., P.-Ä. trocknet

[1]) Stahl u. Eisen 22, 1134—1136; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1343. — [2]) Siehe vorstehendes Ref. — [3]) Stahl u. Eisen 22, 1136—1139; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1343. — [4]) Siehe vorstehendes Ref. — [5]) The Iron Age 1902, 8./5.; Chem. News 86, 28—30.

man bei 115 bis 120°, wägt, verascht und wägt abermals. Die Gewichtsdifferenz ergibt, mit 0,96 multipliziert, die Menge des vorhandenen Graphits. Die fein zerkleinerten Standardproben hebt man nach Schimer am besten unter Ä. auf, da sonst eine gleichmäßige Abnahme des Graphitgehaltes infolge Verstäubung eintritt. Zur Regenerierung gebrauchter Cu-Lsgg. für C-Bestimmungen empfiehlt Vf., 400 g der gebrauchten K-Kupferchloridlsg. mit 7 g $KClO_3$ und 40 g konz. HCl 5 bis 10 Min. lang zu kochen und dann zu filtrieren. — Das *Mangan* wird vom Vf. nach einem abgeänderten Vollhardschen Verfahren bestimmt. Man löst 1 g Gußeisen in 20 ccm HNO_3, D. 1,13, Stahl in 15 ccm HNO_3, D. 1,20, versetzt mit ZnO in geringem Überschuß, füllt auf 400 ccm auf und titriert 200 ccm in üblicher Weise mit $KMnO_4$-Lsg. Titer der $KMnO_4$-Lsg. (3,9 g : 2 Liter) 1 ccm = 0,0010 g Mn. *Br.*

W. G. Lindlay. Kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen [1]). — Durch Oxydation von salzsaurem p-Phenylendimethyldiamin mit Eisenchlorid bei Ggw. von H_2S entsteht Methylenblau. Ist Diamin im Überschuß und genügend Ferrichlorid zugegen, so ist die Färbung proportional dem H_2S-Gehalt. Man bringt 0,1 ccm einer 2%igen Diaminlsg. und 0,05 ccm (1 Tropfen) einer 10%igen Ferrichloridlsg. in ein Nesslersches Rohr und setzt 1,5 ccm verd. H_2S zu. Als Vergleichslsg. dient eine Na_2S-Lsg., 3,75 g Na_2S, $9 H_2O$ im Liter, die mit 9 Tln. W. verd. wird. Zur Ausführung des Versuches werden 5 g Fe mit HCl behandelt, der H_2S in NaOH aufgefangen, die Lsg. auf 250 ccm verd. und 5 ccm hiervon in einem 50 ccm fassenden Nesslerschen Rohre mit 1,5 ccm verd. H_2SO_4, 0,1 ccm Diamin und 0,05 ccm Eisenchlorid versetzt. Nach 30 Sekunden wird die Färbung mit der Vergleichslsg., enthaltend 0,1, 0,2, 0,3 ccm der Na_2S-Lsg., verglichen. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den anderen, auf Entw. von H_2S beruhenden Methoden überein. In entsprechender Weise kann man auch das mit p-Phenylendiamin entstehende Lauths Violett kolorimetrisch verwerten. *Br.*

John V. R. Stehmann. Die Anwendung der Methode von Eschka auf Roheisen [2]). — Die in einem Stahlmörser fein zerkleinerte Probe wird durch ein Sieb der Maschenweite 50 getrieben. 3 g dieses Pulvers werden mit der gleichen Menge der Eschkaschen Mischung — 2 Tle. $MgO + 1$ Tl. Na_2CO_3 oder 4 Tle. $MgO + 1$ Tl. K_2CO_3 — eine Stunde lang auf Rotglut erhitzt, wobei man dafür sorgen muß, daß die Flammengase mit der Mischung nicht in Berührung kommen. Die Masse wird mit heißem W. ausgezogen, filtriert, das Filtrat mit Bromwasser oxydiert und die H_2SO_4 nach dem Vertreiben des Br-Überschusses in $BaSO_4$ übergeführt. *Lg.*

Karl Ramorino. Schnelle Phosphorbestimmung [3]). — Die Schnellmethode von Wdowiszewsky hat Vf. noch weiter vereinfacht, indem er den Molybdänniederschlag direkt titriert. Zu diesem Zweck löst man etwa 0,5 g Roh-Fe in 40 ccm HNO_3, D. 1,2, verd. die Lsg. auf

---

[1]) School of Mines 23, 24; Ref. Chem. Centr. 73, I, 779. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 644—649. — [3]) Stahl u. Eisen 22, 386; Monit. scientif. [4] 16, 18.

50 ccm, oxydiert nach dem Filtrieren mit 1%iger $KMnO_4$-Lsg., red. MnO_2 durch etwas Zucker, neutralisiert vorsichtig mit NH_3 und erwärmt mit 50 ccm Molybdänlsg. auf 80°. Nach längerem Schütteln (5 Min.) wird der gelbe Niederschlag auf einem getrockneten Filter abfiltriert, dreimal mit einer HNO_3-Lsg., 10 ccm pro Liter, und dreimal mit einer KNO_3-Lsg., 1 g pro Liter, ausgewaschen. Filter und Niederschlag werden hierauf in demselben Kolben, in dem das Roh-Fe gelöst wurde, mit dest. W. gut ausgewaschen. Alsdann wird der Niederschlag mit 10 ccm einer normalen Sodalsg., 7,7 g im Liter, gelöst und der P mit normaler HNO_3, 20 ccm im Liter, titriert. Der Titer der HNO_3 wird durch Titrieren abgewogener, in normaler Soda gelöster Mengen von Phosphormolybdat eingestellt. *Br.*

George L. Norris. Die Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl [1]). — Vf. hat die bei Cu übliche Bestimmungsmethode von As durch Dest. mit $FeCl_3$ auch bei Fe und Stahl angewendet. $FeCl_3$ und HCl müssen arsenfrei sein und werden zu diesem Zweck gereinigt, indem 100 g $FeCl_3$ in 150 ccm konz. HCl gelöst, mit 2 g reinem, gepulvertem Zn versetzt und 10 Min. gekocht werden. Ferner wird ein 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit Tropftrichter und Auslaßrohr versehen. Das Auslaßrohr taucht in ein Becherglas mit etwa 300 ccm kaltem W. ein und ist so eingerichtet, daß die Hauptmenge der destillierenden HCl aufgefangen wird oder zurücktropft. In den Kolben werden 10 g Fe oder Stahl und die gereinigte $FeCl_3$-Lsg. gebracht, bis zur Auflösung gelinde erwärmt und darauf 15 Min. stark gekocht. Das in der Vorlage enthaltene $AsCl_3$ wird als As_2S_3 gefällt und entweder nach Platten [2]) oder als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt. *Br.*

F. Westhoff. Neuer Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl [3]). — Vf. hat, um die Längenausdehnung des C-Bestimmungsapparates zu verringern, die einzelnen Teile desselben übereinander angeordnet und auf einem Fuß montiert. Mit entsprechenden Abänderungen läßt sich dieser App. auch für die S-Bestimmungen verwenden, wie sie Ledebur in seinem Leitfaden (1900) angibt. Der App. ist durch Ströhlein u. Co. in Düsseldorf zu beziehen. *Br.*

Bertram Blount. Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl durch direkte Verbrennung [4]). — Vf. verwendete zur Untersuchung 5 g Stahlspäne, die er mit 15 bis 20 g frisch geglühtem Bleichromat in einem Porzellanschiffchen mischte. Dieses wird in eine Platinwanne eingesetzt und alsdann in ein Porzellanrohr gebracht. Zur Erhitzung eignet sich ein Benzolingasgebläse am besten. Aus einer Anzahl von Analysenergebnissen ist ersichtlich, daß die Ergebnisse von denen nach der gewöhnlichen Methode im wesentlichen erst in der dritten Dezimale abweichen. *Br.*

Rudolf L. Leffler. Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl durch direkte Verbrennung [5]). — Vf. bestimmt den C im Stahl, indem er ihn verbrennt wie bei der organischen Analyse, die entstandene CO_2 in einem mit KOH gefüllten Rohr absorbiert und wägt. Zur Unter-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 393—394; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1026. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 324; JB. f. 1890, S. 2412. — [3]) Chemikerzeit. **26**, I, 521. — [4]) Analyst **27**, 1—7. — [5]) Chem. News **85**, 121—122.

suchung verwendet er 2,5 g feines, durch ein Sieb von bestimmter Maschengröße gesiebtes Stahlpulver und mischt dieses mit 6 g Mennige. Diese Mischung bringt er in ein Porzellanschiffchen, das in ein Porzellanrohr eingefügt wird. Letzteres ist am vorderen Ende mit einer Schicht von CuO gefüllt und am anderen Ende mit einem $CaCl_2$-Rohr verbunden. Da wahrscheinlich beim Waschen der gepulverten Stahlproben mit HCl, wie es früher üblich war, eine Zers. der etwa vorhandenen Carbide eintritt, wurde mit Methylalkohol gewaschen. In den auf diese Weise vorbereiteten Proben wurde, wenn sie Carbide enthielten, ein um etwa 0,10 Proz. höherer C-Gehalt gefunden. *Br.*

Horace Jervis. Laboratoriumsnotizen [1]). — Vf. bespricht das Verfahren zur Bestimmung des *Kohlenstoffgehaltes von Eisen* mittels Verbrennung im Verbrennungsrohr und die einzuhaltenden Bedingungen. Ferner schildert er, in welcher Weise man beim Eindampfen von Salpetersäure und Salzsäure enthaltenden Lsgg. von Stahl zur Trockne Spritzverluste vermeiden kann. *Schr.*

A. Kleine. Kolben zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl [2]). — Vf. hat den Kolben nach Corleis, der zur Bestimmung des C in Stahl und Fe durch Verbrennung mittels Chromsäure und H_2SO_4 dient, abgeändert. Der App. ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma Ströhlein u. Co. in Düsseldorf hergestellt. *Br.*

Geo W. Sargent. Die Anwendung von Kaliumferrichlorid zur Lösung von Stahl bei der Bestimmung des Kohlenstoffs [3]). — Zur Auflösung von Stahl- oder Eisendrehspänen läßt sich an Stelle von Kaliumkupferchloridlsg. auch eine mit HCl angesäuerte Kaliumeisenchloridlsg. verwenden, ohne daß ein Verlust an C zu befürchten ist. Sie reagiert auf Fe im Sinne der Gleichung $Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2$. Das Salz hat die Formel $FeCl_3 . 2KCl . H_2O$. Eine geeignete Lsg. stellt man her, indem man 267 g $FeCl_3$ und 130,7 g KCl in W. löst, mit einigen ccm HCl ansäuert und mit W. auf 1 Liter auffüllt. Entwickelt sich beim Auflösen der Stahlprobe H, so muß die freie Säure soweit neutralisiert werden, daß eben noch die Bildung basischer Fe-Salze verhindert wird. Die filtrierte Lsg. läßt sich ein zweites Mal verwenden, wenn man das entstandene $FeCl_2$ durch Einleiten von Cl in $FeCl_3$ überführt. *Lg.*

A. Gutbier und G. Hüller. Über die quantitative Trennung des Zirkons vom Eisen [4]). — Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß Eisenoxyd beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zu metallischem Fe red. wird, während das Zirkonoxyd sich nicht verändert. Aus der Gewichtsdifferenz, welche der an Fe gebundenen O-Menge entspricht, läßt sich der Fe-Gehalt des Oxydgemisches berechnen. Man fällt in der Hitze mit wenig überschüssigem NH_3 und filtriert die Hydroxyde nach Vertreiben des NH_3 ab. Alsdann dampft man das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bringt den Rückstand mit W. und einigen Tropfen HCl in Lsg. und wiederholt die Fällung mit NH_3. Vff. beweisen durch eine Anzahl von Beleganalysen die Brauchbarkeit dieser Methode. *Br.*

---

[1]) Chem. News **86**, 223. — [2]) Chemikerzeit. **26**, II, 704. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 1076—1079. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 92—95.

H. Geisow und P. Horkheimer. Über eine neue Trennung des Eisens vom Zirkon und das Superoxyd des Zirkons[1]). — Zirkonsuperoxyd, ZrO_3, bildet ähnlich dem höheren Oxyd des Titans wasserlösliche Alkalisalze und kann auf Grund dieser Eigenschaft von Fe getrennt werden. Zu diesem Zwecke wurde die verd. Lsg., die ein Gemisch beider Salze enthielt, mit 100 ccm käuflichem H_2O_2 (1,3%ig) versetzt und mit 30 ccm starker Al-freier NaOH auf 250 ccm verd. und 1/2 Stunde unter Eiskühlung stehen gelassen. Nach dem Absetzen wurde der Fe-Niederschlag durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und nach dem Auswaschen in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Das Filtrat wurde nach dem Ansäuern zur Entfernung des H_2O_2 auf dem Wasserbade erwärmt und zur Abscheidung des Zr mit NH_3 versetzt. Die getrockneten, gelösten und gewichtskonstanten Oxyde wurden gewogen. Die Trennung des Fe von Zr kann man in analoger Weise statt mit H_2O_2 auch mit Natriumsuperoxyd durchführen. *Br.*

William A. Noyes und G. Harry Clay. Bestimmung von Mangan im Eisen[2]). — 1,5 g der Probe werden durch Erwärmen in 25 ccm HNO_3 (D. 1,20) oder in einem Gemisch von 20 ccm HNO_3 und 5 ccm HCl (D. 1,12) gelöst. Die Fl. wird mit Na_2CO_3 annähernd neutralisiert und $Fe(OH)_3$ durch einen Überschuß von zu Brei angerührtem ZnO gefällt; das Gemisch wird auf 300 ccm aufgefüllt und filtriert. Sodann werden 200 ccm des Filtrats mit 20 ccm einer Lsg., die aus 30 g kristallisiertem Natriumacetat, 30 ccm verd. Essigsäure (30%ig) und 170 ccm W. bereitet ist, sowie mit 40 ccm gesättigtem Bromwasser zum Sieden erhitzt und dieses — gegebenenfalls unter weiterem Zusatz von Bromwasser — so lange fortgesetzt, bis sich MnO_2 vollständig abgeschieden hat, das abfiltriert und gewaschen wird. Der Niederschlag wird mit einer Lsg., die 8,56 g Mohrsches Salz und 40 ccm 25%ige H_2SO_4 im Liter enthält, vollständig gelöst, wobei die verbrauchte Menge durch Ausfließenlassen aus einer Bürette genau bestimmt wird. Nach dem Auswaschen des Filters wird der Überschuß an Fe''-Salz mit $KMnO_4$-Lsg. zurücktitriert. Aus der Differenz der hierbei verbrauchten Menge und derjenigen Menge $KMnO_4$-Lsg., die die zum Lösen des MnO_2-Niederschlages verwendete Fe''-Lsg. erfordert, wird der Mn-Gehalt der Eisenprobe berechnet. *Lg.*

John V. R. Stehmann. Die Bestimmung von Mangan im Eisen und Stahl[3]). — Walters[4]) hat an Stelle von Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel bei der kolorimetrischen Manganbestimmung Ammoniumpersulfat bei Ggw. kleiner Mengen von $AgNO_3$ vorgeschlagen. Um dieses Salz auch bei seiner Mn-Titrationsmethode anwenden zu können, hat Vf. die folgende Vorschrift ausgearbeitet: 0,2 g der Probe werden in 10 ccm HNO_3 (D. 1,20) gelöst. Die Lsg. wird zur Vertreibung der nitrosen Gase kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und das Filter mit wenig heißem HNO_3-haltigem W. ausgewaschen. Dann fügt man 15 ccm einer $AgNO_3$-Lsg. (1,33 g im Liter), sowie 1 g Ammoniumpersulfat hinzu, erhitzt zum Sieden und setzt dieses nach dem Beginn der Permanganatbildung noch eine Minute lang fort. Die Fl. wird

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 372—375. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 243—245. — [3]) Daselbst, S. 1204—1206. — [4]) Ref. daselbst, Anhang S. 12.

schnell abgekühlt, in ein Becherglas gebracht, mit 30 bis 40 ccm W. nachgewaschen und die gesamte Lsg. nach Hinzufügung von 5 ccm gesättigter NaCl-Lsg. mit Natriumarsenitlsg. titriert. Diese Lsg. wird gegen eine $KMnO_4$-Lsg. von bekanntem Gehalt oder gegen ein Eisen, dessen Mn-Gehalt genau bestimmt worden ist, eingestellt. Um die oxydierende Wirkung des Ammoniumpersulfats zu erhöhen, ist es zweckmäßig, das Salz einen Tag vor der Verwendung schwach anzufeuchten. *Lg.*

Francis T. Kopp. Eine schnelle Methode zur volumetrischen Bestimmung von Molybdänstahl [1]). — Man löst in einer Pt-Schale 0,5 g der Probe in einer Mischung von 2 ccm H_2SO_4 (D. 1,58) und 12 ccm W., erwärmt, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen, fügt 30 g geschmolzenes $KHSO_4$ hinzu und erhitzt, indem man anfangs die Temperatur vorsichtig steigert, bis die Masse vollkommen geschmolzen ist, was gewöhnlich in 10 bis 15 Min. erreicht ist. Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze in 500 ccm heißem W., läßt abkühlen, fügt 100 ccm NH_3 (D. 0,90) hinzu, füllt auf 1000 ccm auf und mischt gut durch. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man durch ein trockenes Filter, fügt zu 500 ccm des Filtrats 40 ccm H_2SO_4 (D. 1,58), läßt die Fl. durch einen Jonesschen Zinkreduktor laufen, fügt weitere 10 ccm H_2SO_4 hinzu und titriert mit einer $KMnO_4$-Lsg., von der 1 ccm 0,003053 g Fe entspricht. Den Fehler, der durch die im Zink des Reduktors enthaltenen Verunreinigungen bewirkt wird, ermittelt man durch einen blinden Versuch, indem man ein Gemisch von 450 ccm W., 50 ccm NH_3 (D. 0,90) und 40 ccm H_2SO_4 (D. 158) den Reduktor passieren läßt, nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 mit $KMnO_4$-Lsg. titriert und die erhaltene Anzahl ccm von der vorher gefundenen abzieht. Durch Multiplikation der so erhaltenen Differenz mit 0,71776 erhält man die gesuchte Menge Mo. Ist *Wolfram* zugegen, so löst man 1 g des Stahls in 15 ccm HNO_3 (D. 1,20), fügt 10 ccm konz. HCl hinzu, verdampft zur Trockne, erhitzt stark, um SiO_2 abzuscheiden und behandelt den Rückstand mit 15 ccm konz. HCl, wobei Wolframtrioxyd ungelöst zurückbleibt. Dann füllt man mit W. auf 100 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Filter, verdampft 50 ccm nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,58) in einer Pt-Schale, erhitzt, bis schwere Dämpfe entweichen, gibt 30 g $KHSO_4$ hinzu und verfährt weiter wie vorher. Von *Ferromolybdän* löst man 0,5 g in 15 ccm konz. HNO_3, fügt 2 ccm H_2SO_4 (D. 1,58) hinzu, erhitzt bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen und verfährt weiter auf die angegebene Weise. Die HNO_3 muß vollständig vertrieben sein. *Lg.*

George Auchy. Notiz über die Bestimmung von Molybdän im Stahl [2]). — 1,308 g der Probe werden in einem Überschuß an konz. HNO_3 unter Zusatz von etwas $KClO_3$ gelöst, die Lsg. abgedampft, der Rückstand mit konz. HCl aufgenommen und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdunstet. Sodann wird nochmals mit konz. HCl aufgenommen, bis zum Auftreten von Blasen erhitzt, und der Rückstand in einem Gemisch von 5 ccm konz. HCl und 15 ccm W. gelöst. Die Lsg. wird auf etwa 50 ccm gebracht, allmählich in 20%ige NaOH unter Umschütteln eingetragen und auf 300 ccm aufgefüllt. Nach dem

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 186—188. — [2]) Daselbst, S. 273—275.

Filtrieren werden 250 ccm des Filtrats mit H_2SO_4 angesäuert, auf 100 ccm eingedampft, mit Zn red. und der Verbrauch an $KMnO_4$ bestimmt. Um richtige Werte aus dem $KMnO_4$-Verbrauch für den Mo-Gehalt zu erhalten, ist es unerläßlich, daß ein blinder Versuch angestellt wird, bei dem der $KMnO_4$-Verbrauch einer Probe von gleichem Gew. ermittelt wird, die frei von Mo ist, im übrigen aber denselben Cr-Gehalt hat und ebenso — besonders in bezug auf den Zusatz von HCl — wie die Mo-haltige Probe bei der Untersuchung behandelt worden ist. *Lg.*

H. C. Babbit. Ein schnelles Verfahren zur Trennung des Zinks und der Alkalimetalle vom Eisen [1]). — Das J. W. Rothesche Verfahren läßt sich auch zur Trennung des Zn, Ca, Mg, Na und K verwenden. Zur Bestimmung von Zn verfährt man folgendermaßen: Der völlig oxydierte Rückstand der Probe wird in möglichst wenig HCl (D. 1,1) gelöst und in dem Rotheschen Scheidetrichter etwa 8 Min. lang mit Ä. ausgeschüttelt. In der unteren Schicht befinden sich die Chloride von Cu und Zn nebst etwas $FeCl_3$. Zn wird nach Abscheidung von Cu und Fe auf einem der üblichen Wege bestimmt. Wenn die Probe, wie es bei vielen Zinkerzen der Fall ist, gleichzeitig Pb enthält, so ist es zweckmäßig, dieses vor dem Ausschütteln mit Ä. als $PbSO_4$ abzuscheiden; anderenfalls setzt es sich als $PbCl_2$ im Hahn des Scheidetrichters ab. Die Trennung der Alkalimetalle und des Al von großen Mengen Fe, die bei der vollständigen Analyse vieler Eisenerze vorzunehmen ist, läßt sich auch auf die beschriebene Weise ausführen. *Lg.*

H. Koch. Die elektrische Bestimmung des Kupfers im Eisen [2]). — Bei Behandlung von Cu-haltigem Fe mit verd. H_2SO_4 verbleibt das Cu quantitativ im unl. Rückstand; aus diesem ist es leicht durch Elektrolyse zu isolieren. So bestimmt man z. B. den Cu-Gehalt von Stahlspänen, indem man etwa 100 g derselben mit verd. H_2SO_4 von 30° Bé behandelt, den Rückstand abfiltriert, trocknet, in einigen ccm rauchender HCl löst und mit H_2SO_4 zur Trockne dampft. Die Salzmasse löst man in soviel Cl-freier HNO_3, daß nach dem Verdünnen mit W. auf 120 ccm der Gehalt der Lsg. an HNO_3 etwa $^1/_6$ beträgt. Nach Hinzufügen einiger Tropfen verd. Oxalsäurelsg. ($^1/_{20}$) bringt man das Cu elektrolytisch zur Abscheidung. Stromstärke etwa 0,06 Amp., Stromdichte 0,094 Amp. pro qdm. Dauer der Fällung 9 bis 10 Stunden. *Br.*

Leopold Schneider. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Gichtstaubes [3]). — Im Gichtstaub des Hochofens sind enthalten Ferrocyan-K, Rhodan-K, K-Cyanat und KCN. Die wäss. Lsg. enthält KOH, K_2CO_3 und KCl. Vf. fällt das Ferrocyan in alkalischer Lsg. durch $AgNO_3$, filtriert das Ferrocyansilber und bestimmt im Niederschlag entweder Ag auf trockenem oder Fe auf nassem Wege. Die anderen CN-Verbb. fallen beim Ansäuern des Filtrats aus. Den Niederschlag eines aliquoten Teiles des ersten Filtrats oxydiert man mit Königswasser, filtriert nach dem Verdünnen und bestimmt im Filtrat den S des Rhodans als $BaSO_4$. Einen anderen Tl. des Filtrats fällt man ebenfalls mit HNO_3, spritzt den Niederschlag vom Filter und digeriert mit

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1211—1212. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 105—107. — [3]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 50, 498; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1161.

200 ccm W. und 10 ccm HNO_3, D. 1,2, eine Stunde im sd. Wasserbade. Nur das cyansaure Ag löst sich und wird als AgCl bestimmt. Dem Ag-Niederschlag eines dritten Teiles des Filtrats von der Ferrocyansilberfällung fügt man nach einstündigem Kochen mit dem gleichen Vol. konz. HNO_3 1 Tl. W. zu und filtriert vom ungelöst Gebliebenen ab. Das gelöste Ag gibt die Gesamtmenge Rhodan, Cyanat und Cyanid. *Br.*

Albert Neumann. Über eine einfache Methode der Eisenbestimmung bei Stoffwechselversuchen[1]). — Das vom Vf. früher[2]) angegebene Verfahren der Fe-Bestimmung gibt bei Ggw. großer Phosphorsäuremengen zu kleine Werte. Die Substanz wird zunächst in der früher[3]) mitgeteilten Weise verascht. Bei Fll., besonders beim Harn, ist die Veraschung so abzuändern, daß nicht sofort mit einer Mischung gleicher Vol.-Tle. konz. H_2SO_4 und HNO_3 versetzt, sondern zunächst die Fl. mit $^1/_{10}$ Vol. HNO_3 gemischt und dann aus einem Tropftrichter in 30 ccm konz. sd. HNO_3 eingetropft wird. Das Säuregemisch wird erst nach vorsichtigem Einengen auf 50 ccm zugefügt. Nach dem Veraschen wird Fe_2O_3 durch Zinkammoniumphosphat abgeschieden. Zu diesem Zweck setzt man zu der Aschenlsg. 20 ccm eines Reagens, welches bereitet wird durch Mischen wäss. Lsgg. von 25 g $ZnSO_4$ und 100 g Na_2HPO_4, Auflösen des entstandenen Zinkphosphatniederschlages in verd. H_2SO_4 und Auffüllen auf 1 Liter. Die mit diesem Reagens versetzte Aschenlsg. wird alsdann mit NH_3 alkalisch gemacht, bis der Zinkphosphatniederschlag beinahe verschwunden ist, und dann erhitzt; der hierbei entstehende, das Fe_2O_3 enthaltende Niederschlag wird durch Dekantieren ausgewaschen und in heißer verd. HCl gelöst. Nach Abstumpfen der Säure mit NH_3 und Zusatz einiger ccm Stärkelsg. und 1 g JK wird auf 50 bis 60° erwärmt und das durch $FeCl_3$ ausgeschiedene J mit etwa $^1/_{250}$ n-Thiosulfatlsg. titriert. *Br.*

F. Osmond und G. Cartaud. Über die Kristallisation des Eisens[4]). — Metallurgisches Fe erfährt zwischen der gewöhnlichen Temperatur und dem Smp. zwei Umwandlungen, eine allmählich vor sich gehende, dem Verschwinden des Magnetismus entsprechende zwischen 700 und 760° und eine bei 860° plötzlich stattfindende. Beim Erstarren entsteht im allgemeinen zuerst die dritte Modifikation, das γ-Fe. Die Vff. haben nun reines Fe bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, um die kristallographischen Verschiedenheiten der einzelnen Modifikationen zu bestimmen. Bei über 800° (α- und β-Modifikation) wurden kleine Hexaëder, seltener Tetrakishexaëder und Rhombendodekaëder erhalten. Auch die Versuche bei etwa 1000° (γ-Modifikation) lieferten Hexaëder, jedoch häufig in Kombination mit dem Oktaëder und Zwillinge nach der Oberfläche. In ihrer Struktur gleichen bei dieser Temperatur hergestellte Krusten dem technisch dargestellten γ-Fe. *Br.*

Hans Lehmann. Photographie des ultraroten Eisenspektrums[5]). — Vf. hat in einer Tabelle die Werte der Wellenlängen des Fe-Spek-

---

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol. [His-Engelmann], physiol. Abteilung 1902, S. 362—365; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1422—1423. — [2]) Arch. f. Anat. u. Physiol. [His-Engelmann], physiol. Abteilung 1901, S. 541. — [3]) Daselbst 1900, S. 159. — [4]) Ann. d. Mines **17**, 110—150; **18**, 113—153; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 848. — [5]) Ann. Phys. **9**, 1330—1333.

trums im Ultrarot, ausgedrückt in Ångströmeinheiten, zusammengestellt; er ist zu den gleichen Werten gelangt wie Kayser und Runge. Ein Vergleich der gegebenen Wellen des Fe-Spektrums mit denen der Alkalien und Erdalkalien, die Vf. in einer früheren Arbeit [1]) untersucht hat, zeigt, daß eine Verunreinigung der Spektren dieser Elemente durch Fe oder umgekehrt nicht stattgefunden hatte. *Br.*

Carl Benedicks. Der elektrische Leitungswiderstand des Stahls und des reinen Eisens [2]). — Äquivalente Mengen von H, C, Cr, Wo usw. bewirken einen gleichen Härtezuwachs und ebenso eine gleiche Vergrößerung des Leitungswiderstandes. Für C, Si, Mn, P und Al ist nachgewiesen, daß, wenn diese Stoffe im Fe in äquivalenter Menge gelöst sind, sie dessen Leitungswiderstand um den gleichen Betrag erhöhen. 1 Atom auf 100 Atome der Lsg. vermehrt den Leitungswiderstand um 5,9 Mikrohm/ccm. Ungehärteter Stahl mit 0,45 bis 1,70 Proz. C hält 0,27 Proz. C in Lsg. (Härtungskohle). Diese Lsg. mit 0,27 Proz. C ist nicht beständig, falls nicht ein gewisser Überschuß von Carbidkohle anwesend ist. Bei niedrigem C-Gehalt (z. B. 0,2 Proz.) kommt nicht mehr als höchstens 0,06 bis 0,07 Proz. C im Fe gelöst vor. Der Leitungswiderstand des Stahls bei gewöhnlicher Temperatur beträgt $\sigma = 7{,}6 + 26{,}8 \,.\, \Sigma C$, wenn ΣC in Gew.-Prozz. die Summe der Härtungskohle und den C-Wert der übrigen im Fe gelösten Stoffe angibt. Somit ist der Leitungswiderstand des reinen Fe gleich 7,6 Mikrohm ccm. *Br.*

S. Belloc. Über die Thermoelektrizität des Stahls und Ferronickels [3]). — Die EMK von Thermoelementen Fe/Pt wird mit zunehmendem Gehalt des Fe an C und Mn geringer. Die Kurve der EMK von Thermoelementen von Ferronickel : Pt stellt eine Parabel dar. Schon geringe Änderungen im Ni-Gehalt bewirken große Änderungen in der EMK und der Temperatur des Neutralpunktes. Fe mit 28 Proz. Ni zeichnet sich durch besonders große EMK und hohe Temperatur seines Neutralpunktes aus. *Br.*

J. A. Brinell. Der Einfluß des Glühens und Abschreckens auf die Zugfestigkeit von Eisen und Stahl [4]). — Vf. hat verschiedene Fe- und Stahlsorten von wechselnder Zus. je 31 verschiedenen Behandlungsweisen unterworfen und gefunden, daß ein Anlassen von Fe und Stahl bis zur Blaufärbung die Bruchfestigkeit und die Elastizitätsgrenze erhöht, ohne die absolute Festigkeit zu beeinflussen. Aus den Härtungsversuchen in W. nach vorherigem Erhitzen auf 750° geht hervor, daß Carbid bei 750° kaum in Härtungskohle übergeht. Die Ggw. von Mn erhöht beim Abschrecken die Härte von ungehärtetem, noch mehr die von gehärtetem Material, scheint aber die absolute Festigkeit nicht zu steigern. Ein höherer Mn-Gehalt hatte Wachsen der Bruchfestigkeit für gehärtetes und nicht gehärtetes Material zur Folge, dabei trat jedoch Abnahme der Dehnung ein. Nur einmal gehärtetes Material darf einen ziemlich hohen Prozentsatz von Si haben, doch würde infolge der leichten Oxydierbarkeit des Si bei wiederholter Härtung eine Verschlechterung

---

[1]) Ann. Phys. 9, 246. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 545—560. — [3]) Compt. rend. 134, 105—106. — [4]) Stahl u. Eisen 22, 881—886; Ref. Chem. Centr. 73, II, 830—831.

des Materials eintreten. Hoher Mn-Gehalt kompensiert den schädlichen Einfluß des S. *Br.*

V. v. Cordier. Über eine eigentümliche Reaktion bei Stahl und Eisen [1]). — Bei der Ausführung von Übungsanalysen wurde das Auftreten eines intensiven Carbylamingeruches beobachtet, als käufliches Fe in verd. HCl gelöst und noch während der H-Entwickelung mit NH_3 gefällt wurde. Vf. gelang es, durch Zufuhr von C und N synthetisches Fe darzustellen, welches diese Rk. gab. Versuche mit derartigem Fe führten zu folgenden Beobachtungen: Wird C- und N-haltiges Fe in verd. HCl oder H_2SO_4 gelöst und die Lsg. während der H-Entwickelung oder auch später mit NH_3 gesättigt, so tritt der Geruch nach Isonitril auf. Chemisch reines Fe zeigt diese Rk. nicht, desgleichen Fe, das nur einen der beiden Stoffe C oder N enthält. Die Intensität der Rk. hängt von dem N-Gehalt ab. Der bei der Rk. auftretende Geruch rührt von einer Fl. her, die von W. nicht, wohl aber von verd. Mineralsäuren zurückgehalten wird und wahrscheinlich Äthylcarbylamin ist. Um dieses zu identifizieren, wurden die Dämpfe in verd. Mineralsäure geleitet und einerseits das für Äthylamin charakteristische Platinchloriddoppelsalz dargestellt, andererseits Ameisensäure durch Überführung in CO, das mit Palladiumchloridlsg. erkannt wurde, mikrochemisch nachgewiesen. *Br.*

G. Charpy und L. Grenet. Das chemische Gleichgewicht des Systems Eisen-Kohlenstoff [2]). — Vff. suchten die theoretischen Ausführungen von Roozeboom [3]) über das Gleichgewicht Fe-C und die Graphitabscheidung durch Versuche zu ergänzen. Sie verwendeten bei ihren Untersuchungen 5 Gußeisensorten von gleichem C-Gehalt (etwa 3,3 Proz.) und geringem Gehalt an Mn, S und P, aber von wechselndem Gehalt an S und gelangten zu folgenden Ergebnissen: Je höher der Si-Gehalt ist, bei desto tieferer Temperatur beginnt die Abscheidung des Graphits. Wenn letztere jedoch einmal begonnen hat, geht sie auch bei einer tieferen Temperatur weiter, bei der sie von selbst nicht beginnen würde. Bei konstanter Temperatur schreitet die Abscheidung des Graphits um so langsamer vor, je tiefer die Temperatur und je geringer der Gehalt an Si ist. Die Menge des gebundenen, dem Gleichgewicht entsprechenden C vermindert sich beim Wachsen des Si-Gehaltes und auch mit dem Steigen der Temperatur. Am Schluß geben Vff. eine Zusammenstellung der gefundenen Gehalte an Graphit und gebundenen C. Bei diesen Versuchen haben sie die 5 verschiedenen Eisensorten 4 Stunden lang auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, dann um etwa 50° langsam abgekühlt und nun mit kaltem W. abgeschreckt. Die mikroskopische Prüfung der behandelten Eisenproben bestätigte die Ergebnisse der chemischen Analyse. *Br.*

A. Ledebur. Über den Einfluß des Siliciums beim Glühfrischen [4]). — Nach früherer Annahme mußte für die Darstellung des schmiedbaren Gusses der Si-Gehalt des Roheisens möglichst niedrig gehalten werden, neuerdings aber fordert man für diesen Zweck mindestens 0,04 Proz. Si im Roh-Fe. Der Gehalt an Si kann bis 0,1 Proz. be-

---

[1]) Monatsh. Chem. 23, 217—223. — [2]) J. Frankl. Inst. 154 [2] 91—99. — [3]) Bull. de la Soc. d'Encouragement, Nov. 1900. — [4]) Stahl u. Eisen 22, 813—815; Ref. Chem. Centr. 73, II, 668.

tragen, wenn nur der C-Gehalt nicht so hoch ist, daß sich C als Graphit abscheidet. Als Nutzen des Si ist anzusehen die Verringerung des Schwindmaßes; infolgedessen zeigen die Gußstücke nicht so starke Hohlräume wie bei der Verwendung des Si-armen weißen Roheisens. Ferner bietet der höhere Si-Gehalt einen zweiten Vorteil, darin bestehend, daß mit steigendem Si-Gehalt eines Gußstückes die Temperatur sinkt, die notwendig ist, um die Abscheidung des C als Temperkohle zu bewirken; außerdem wird die zur Erreichung der größtmöglichen Abscheidung notwendige Zeit verkürzt. Ein Mn-Gehalt verzögert die Entkohlung beim Glühfrischen. Merkwürdigerweise verliert weißes Roh-Fe selbst beim Glühen in Holzkohle einen Tl. seines C. *Br.*

A. Ledebur. Über den Gehalt des Eisens an Calcium und Magnesium [1]). — Die Mitteilungen von Gray, daß das im elektrischen Ofen erzeugte Silicium-Fe regelmäßig Ca und Mg enthielte, stehen der bisherigen Annahme, daß Fe sich mit Ca und Mg nicht legiere, entgegen. Die nach dieser Richtung angestellten Versuche des Vfs. zeigen, daß weder im elektrischen Ofen hergestelltes Martin-Fe oder Tiegelstahl noch im Hochofen hergestelltes Silicium-Fe aus Ca-Carbid Ca aufzunehmen vermag. Dagegen enthielt eine im elektrischen Ofen hergestellte Probe Silicium-Fe 0,16 Proz. Ca und 0,06 Proz. Mg, eine andere 0,59 Proz. Ca und 0,03 Proz. Mg. Daraus schließt Vf., daß im elektrischen Ofen Ca-Silicit gebildet wird, das im Si-reichen Fe l. ist. *Br.*

Sergius Kern. Harter Werkstahl [2]). — Nach einer Mitteilung des Vfs. eignet sich als harter Werkstahl zur Herstellung moderner Panzerplatten solcher Stahl, der 2,00 Proz. Wo, 0,50 Proz. Mo, 0,90 Proz. C, 0,20 Proz. Mn und 0,18 Proz. Si enthält. Der Gehalt an P und S zusammen darf 0,03 Proz. nicht überschreiten; an S darf nicht mehr als 0,01 Proz. vorhanden sein; der Stahl muß durch den Schmelzprozeß gewonnen werden. *Br.*

Heinrich Paweck. Über die technische Verzinkung von Eisen [3]). — Da Zn allein elektropositiver ist als Fe, kann nur dieses Metall zum Überziehen von Eisen als Rostschutzmittel in Betracht kommen. Bei Verletzung des Zn-Beschlages bildet sich ein elektrischer Strom vom Zn zum Fe, welcher an der bloßgelegten Stelle Zn abscheidet, während umgekehrt Ni, Pb, Sn oder Cu an den verletzten Stellen geradezu Rost erzeugen. Als Verzinkungsmethode kann nur die elektrochemische empfohlen werden, jedoch leidet die bisher übliche Methode, nach der nur geringe Stromdichten Anwendung finden konnten, an dem Übelstande, daß durch Nebenrkk. die Bäder verunreinigt und Zn häufig schwammig abgeschieden wurde. Vom Vf. ist ein neues Verfahren ausgearbeitet worden, nach welchem bei hoher Stromdichte das Zn im kalten, unbewegten Bade schnell, schwammfrei, metallisch glänzend und in dichten Schichten abgesetzt wird. *Br.*

Alfred Ditte. Über Erscheinungen bei der Kristallisation des Eisenoxyds [4]). — Erhitzt man wasserhaltiges Eisensulfat, NaCl und Tonerde zusammen, so sind in dem Reaktionsgemisch glänzende Schüppchen von

---

[1]) Stahl u. Eisen 22, 710—713; Ref. Chem. Centr. 73, II, 404. — [2]) Chem. News 85, 282. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 5, 265—267; Ref. Chem. Centr. 73, II, 309. — [4]) Compt. rend. 134, 507—512.

kristallisiertem Fe_2O_3 enthalten. Die Rolle, welche das NaCl bei diesem Kristallisationsvorgang spielt, wird von manchen als eine rein mechanische Wirkung aufgefaßt, während andere annehmen, daß das Fe_2O_3 sich in dem geschmolzenen NaCl löst und beim Erkalten kristallinisch abscheidet. Vf. erklärt den Vorgang in der Weise, daß sich beim Erhitzen des Gemisches $FeCl_3$ bildet und außerdem Dämpfe von HCl und H_2O vorhanden sind, unter deren Einfluß die Bildung und Kristallisation von Fe_2O_3 sich vollzieht. Macht man das Entstehen von HCl-Dämpfen dadurch unmöglich, daß man gut entwässertes Fe_2O_3 oder Colcothar anwendet, so werden fast gar keine Kristalle gebildet. Besser ausgebildete Kristalle von Fe_2O_3 werden erhalten, wenn man dem Gemisch etwas NaF zusetzt. Die Sulfate des Mn, Ni, Co und Al geben beim Erhitzen mit NaCl keine kristallisierten Oxyde, was Vf. in der Weise erklärt, daß diese Verbindungen ihr Kristallwasser bereits vollständig verloren haben, ehe eine Abspaltung von SO_4 und Bildung von HCl-Dämpfen erfolgt, während beim Eisensulfat das letzte H_2O-Mol. erst bei etwa 300° entweicht, wo auch schon die Abspaltung von SO_3 beginnt. *Br.*

H. N. Stokes. Über Pyrit und Markasit[1]). — Vf. hat zahlreiche Untersuchungen mit Pyriten und Markasiten verschiedener Herkunft ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Wird Pyrit oder Markasit mit einem Überschuß der Lsg. eines Ferrisalzes gekocht bis zur vollständigen Reduktion des letzteren, so ist das Verhältnis der Menge des oxydierten S zu der des zersetzten Minerals ein ganz bestimmtes und für jedes der beiden Minerale charakteristisches, vorausgesetzt, daß stets die gleichen hierzu erforderlichen Lsgg. angewendet und die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen eingehalten werden. Unter diesen Umständen werden beim Pyrit etwa 60,4 und beim Markasit 18 Proz. des gesamten S oxydiert. Diese Zahlen bezeichnet Vf. als Oxydationskoëffizienten; er zeichnete eine empirische Kurve für die Oxydationskoëffizienten von Gemischen von Pyriten und Markasiten. Mit Hilfe dieser Kurve kann man die Zus. natürlich vorkommender Gemische quantitativ ermitteln. Ferner wird bestimmt, welchen Einfluß die Verunreinigungen auf die Ergebnisse haben. Bezüglich der verschiedenen Abarten ließ sich feststellen, daß in vielen Fällen in der Bestimmung von Pyriten und Markasiten unter Zuhilfenahme der bisher gebräuchlichen Methoden große Unsicherheit besteht. Die Annahme, daß viele natürliche, gut kristallisierte Abarten innige Gemische beider Minerale darstellen, ist unbegründet. Mit Hilfe des spez. Gew. kann man nicht die Anwesenheit des einen Minerals bei Ggw. des anderen nachweisen. Mischungen oder Durchwachsungen lassen sich meist an der Farbe nach Behandeln mit Säure erkennen. Die Oxydationsmethode würde ferner zur Unterscheidung anderer dimorpher Minerale und ebenso zur Feststellung von Verunreinigungen von Wert sein. Bezüglich der Einw. des Permanganats auf Pyrit und Markasit hat sich ergeben, daß der Prozentsatz des oxydierten S im Pyrit höher ist als im Markasit. *Br.*

---

[1]) Chem. News 85, 33—34, 42—43, 63—65, 80—82, 91—93, 115, 125—128, 135—136, 150—152.

J. W. Evans. Die Veränderung des Pyrits durch das Grundwasser [1]). — Vf. untersuchte, welchen Einfluß W. auf Fe-Kies und ähnliche Verbb. ausübt, und gelangte zu folgenden Ergebnissen: Sind Sulfide dem Einfluß von W. ausgesetzt, das frei von Carbonaten ist, so findet eine langsame Lsg. derselben als Sulfate statt. Bei Anwesenheit genügender Mengen von Carbonaten, wie z. B. in Quell- und Flußwässern, ist die Bildung von Metallcarbonaten, Hydraten und Oxyden zu erwarten. Das erste Umwandlungsprod. des Fe ist gewöhnlich ein Hydrat. Bei der Bildung von Oxyden, Hydraten und Carbonaten ist freie CO_2 augenscheinlich unbeteiligt. Sind keine Carbonate im W., so findet gewöhnlich eine Oxydation der Sulfide statt, und sie werden als Sulfate fortgeführt. Aus der Einw. destillierten W. auf metallische Arsenide gehen meist unl. Arseniate hervor; hierbei scheint jedoch die Ggw. von Carbonaten den Prozeß zu verzögern. *Br.*

A. Minozzi. Über die Analyse von Schwefelkiesrückständen [2]). — Vf. weist darauf hin, daß man die Rückstände, welche bei der Verarbeitung von Schwefelkies bleiben, infolge ihres oft nicht unerheblichen Gehaltes an Cu oder Zn auf diese oder andere Metalle weiter verarbeiten könne. So enthielt z. B. ein vom Vf. untersuchter Rückstand 0,92 Proz. Cu und 0,85 Proz. Ti. Andere Proben enthielten 6,32 bis 8,37 Proz. SiO_2, 0,85 bis 2,16 Proz. S, 0,16 bis 0,37 Proz. Pb und 0,005 bis 0,021 Proz. Zn. Die Bestimmung des S erfolgte nach der von Deutecom [3]) beschriebenen Methode. Zur Ermittelung des Gehaltes an SiO_2, Pb, Ti, Cu und Fe wurden 5 g Schwefelkiesrückstände im Platintiegel mit $KHSO_4$ aufgeschlossen, die Schmelze in 2%iger H_2SO_4 gelöst, der Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen und alsdann mit HF und H_2SO_4 abgeraucht und abermals gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ergibt den Gehalt an SiO_2. Der etwa zurückbleibende Rest, welcher meist Spuren von Fe_2O_3 enthält, wird mit $KHSO_4$ aufgeschlossen, in H_2SO_4 gelöst und der ursprünglichen Lsg. hinzugefügt, die dann auf 1 Liter aufgefüllt wird. Das nicht gelöste $PbSO_4$ wird mehrmals mit kochendem Ammoniumacetat behandelt, nach dem Lösen mit H_2S ausgefällt, in HNO_3 gelöst und als Sulfat bestimmt. *Br.*

R. Scharizer. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. III [4]). — Vf. trug in sd., nicht stark verd. H_2SO_4 so lange Eisenhydroxyd, als Auflösung erfolgte, setzte nach Verdünnen der Lsg. wieder H_2SO_4 zu, bis der Molekularquotient $SO_3 : Fe_2O_3$ in der Lsg. auf 4 gestiegen war. Nach Verdunsten an der Luft erhielt er ein neues Salz, welches nachstehende analytische Daten lieferte: Gewichtsverlust über H_2SO_4 18,76 Proz., bei 100° 1,95 Proz., bei 140° 20,06 Proz., Fe_2O_3 23,62 Proz., SO_3 35,75 Proz., Summe 100,14 Proz. Bei 140° entweicht gleichzeitig mit dem W. H_2SO_4, und zwar der vierte Tl., so daß von obigen 20,06 Proz. 11,75 auf H_2SO_4 kommen. Danach müßte die Formel des Salzes $(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 8$ aq lauten. Durch Verdunsten der alkoh. Lsgg. wurde

[1]) Mineralogical Magazine 12, 371—377; Ref. Chem. Centr. 73, I, 369. — [2]) Chem. News 85, 123—124. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 19, 313. — [4]) Zeitschr. Krist. 35, 345—356; Ref. Chem. Centr. 73, I, 369.

stets das Salz $(HO)_6F_2S_4O_{12} + 6$ aq erhalten; man muß daher annehmen, daß die bei wäss. Lsgg. mehr erhaltenen 2 aq infolge der feinschuppigen Beschaffenheit mechanisch festgehaltenes W. darstellen. Die Tatsache, daß ein Tl. der H_2SO_4 bei Temperaturen tief unter dem Sdp. dieser Säure entweicht, spricht mit für die Selbständigkeit des neu erhaltenen sauren Ferrisulfats $(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 6$ aq. *Br.*

Paul Lebeau. Über die Verbindungen des Eisens mit dem Silicium[1]). — $SiFe_2$ wird durch Zusammenschmelzen von Fe mit Kupfersilicid im Kohleofen oder elektrischen Ofen erhalten; glänzende Oktaëder, D.[20] = 6,86, Härte 6, Smp. unter 1200°, nicht magnetisch. Durch verd. und konz. HNO_3 unangreifbar, in HCl ll., langsamer in Königswasser. Verd. Alkalilauge wirkt in der Kälte nicht ein, konz. Lauge in der Hitze rasch. Chlorwasser greift $SiFe_2$ nicht an, dagegen Hypochlorite. $SiFe_2$ löst sich in geschmolzenem Ag und scheidet sich beim Erkalten wieder kristallinisch aus. SiFe wird aus Kupfersilicid und Fe im elektrischen Ofen erhalten. Tetraëdrische Kristalle, Härte über 7, D.[15] = 6,17. Es wird weder von H noch von O in der Hitze angegriffen; mit Tl vereinigt es sich schon in der Kälte unter Entflammen, ebenso mit Cl und Br. H_2SO_4 und HNO_3 wirken weder verd. noch konz. darauf ein, HCl löst es langsam auf, Königswasser rascher, auch HF löst es rasch auf. Geschmolzene Alkalien oder Alkalicarbonate greifen es leicht an. In schmelzendem Ag löst es sich, beim Erkalten scheidet sich indessen $SiFe_2$ + Si ab. Beim Lösen in geschmolzenem Cu bildet sich Kupfersilicid, und $SiFe_2$ scheidet sich in der Kälte aus. Si_2Fe bildet sich beim Einwirken von Fe auf einen großen Überschuß von Si bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Stark glänzende Kristalle; Härte 4 bis 5, D.[15] = 5,40. Im fein verteilten Zustande entflammt es in der Kälte mit F, mit Chlorgas reagiert es unterhalb der Rotglut unter Feuererscheinung; bei Rotglut verbrennt es heftig in Bromdampf. Von Jod wird es bei mäßiger Wärme ohne Feuererscheinung angegriffen. Bei 1200° überzieht es sich im O-Strom nur mit einer dünnen Oxydhaut. HCl-Gas reagiert bei Rotglut ohne Feuererscheinung. Wäss. HCl greift selbst beim Kochen nicht an. HNO_3, Königswasser, H_2SO_4 sind ohne Wirkung. Käufliches HF zers. Si_2Fe in der Kälte langsam. Konz. NaOH wirkt erst in der Hitze ein, schm. KOH reagiert sehr heftig. Die Handelssorten des Si_2Fe enthalten bei einem Si-Gehalt:

von 20	Proz.	hauptsächlich	$SiFe_2$
„ . . . 20 bis 30	„	„	$SiFe_2$ + SiFe
„ 30	„	„	eine eutektische Mischung von $SiFe_2$ und SiFe
„ mehr als . 33	„	„	SiFe + Si_2Fe
„ über . . . 50	„	„	reines Si_2Fe und freies Si.

Br.

P. Lebeau. Über den Zustand des Siliciums im Gußeisen und im Ferrosilicium mit geringem Siliciumgehalt[2]). — Vf. hat die drei Si-Fe-Verbindungen Si_2Fe, SiFe und $SiFe_2$ dargestellt. Si_2Fe bildet sich bei Ggw. eines großen Überschusses an Si. SiFe ist leicht zersetzbar und kann nicht in Ggw. eines Überschusses von Fe bestehen. Löst

[1]) Ann. chim. phys. [7] 26, 5—31; vgl. auch JB. f. 1901, S. 457. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 39—42.

man SiFe in schm. Ag und behandelt alsdann mit HNO_3, so erhält man einen Rückstand, der nicht aus unmagnetischem SiFe, sondern aus magnetischem $SiFe_2$ und freiem Si besteht. Während somit das SiFe bei Ggw. von überschüssigem Fe nicht beständig ist und daher auch nicht in Si-haltigem Gußeisen enthalten sein kann, zers. sich das $SiFe_2$ beim Zusammenschmelzen mit Ag nicht. Das im elektrischen Ofen kristallisiert erhaltene $SiFe_2$ wird weder durch verd. noch durch konz. HNO_3 angegriffen. *Br.*

P. Lebeau. Über die Cementierung des Eisens durch Silicium [1]). — Wenn man eine innige Mischung von red. Fe und sehr fein verteiltem Si im H-Strom auf 950° erhitzt, so tritt Verb. der beiden Elemente schon unterhalb ihres Smp. ein. Komprimiert man diese Mischung in einem kleinen Cylinder, so erhält man eine Masse, die in HCl oder HNO_3 sich vollständig löst, da alles Si in Verbindung gegangen ist. *Br.*

Charles Ramorino. Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium von hohem Gehalt mit Hilfe von Natriumsuperoxyd [2]). — 0,5 g fein zerriebenes Ferrosilicium werden mit 10 g K-Na-Carbonat und 1 g Na-Superoxyd innig gemischt und langsam erhitzt. Nach kurzer Zeit ist die Zers. vollendet, man läßt alsdann erkalten, zieht mit sd. W. und verd. HCl aus, fügt 10 ccm NHO_3 und 2 g $KClO_3$ hinzu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt im Trockenschrank auf 110°. Dann nimmt man mit 20 ccm HCl und 200 ccm W. auf, kocht, filtriert, trocknet und glüht. Das erhaltene SiO_2 ist rein weiß. Im Filtrat kann man das Mn volumetrisch mit ZnO und $KMnO_4$ und in einer zweiten Portion den S mit $BaCl_2$ bestimmen. *Br.*

Ad. Jouve. Über den Magnetismus der Eisen-Siliciumverbindungen [3]). — Vf. hat die Anziehungskraft gemessen, welche Fe-Si-Verbb. (bis zum Höchstgehalt von 36 Proz. Si) durch einen Elektromagneten von konstantem Magnetismus erfahren. Die Stärke der Anziehung nimmt mit zunehmendem Si-Gehalt im allgemeinen stetig ab, nur an zwei Stellen der Kurve treten Knickpunkte auf, die den chemischen Verbb. Fe_2Si und FeSi entsprechen, während die übrigen Fe-Si-Legierungen bloß als Gemische aufzufassen sind. Durch Bestimmung der Stärke der magnetischen Anziehung, welche unbekannte Fe-Si-Legierungen erleiden, läßt sich umgekehrt deren Zus. ermitteln. *Br.*

Jungclausen. Herstellung und Eigenschaften einer dialysierten Eisenflüssigkeit, welche zur Anfertigung indifferenter Eisenpräparate verwandt werden kann [4]). — Es handelt sich in dieser Mitteilung um die Beschreibung eines Dialysationsapp., zu dessen Konstruktion Vf. Osmoseschlauch verwendet, sowie um die Prüfung der dialysierten Fe-Fl. auf HCl und um Vorschriften zur Darst. von Tinct. Ferri comp., Sir. Ferri oxydati und Ferrum oxyd. saccharat. *Tr.*

Nickel. Kobalt.

E. F. Dürre. Bemerkungen über die neuere Metallurgie des Nickels und ihre Entwickelung unter Berücksichtigung moderner Stand-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 44—45. — [2]) Monit. scientif. [4] 16, 419. — [3]) Compt. rend. 134, 1577—1579. — [4]) Apoth.-Zeitg. 17, 785—787.

punkte und Erfahrungen[1]). — Vf. gibt einen Überblick über die Entw. unserer Kenntnis vom Ni-Metall und weist darauf hin, daß das Abendland Neusilber (Packfong) durch die tartarischen Hilfstruppen der Russen in den napoleonischen Kriegen kennen gelernt habe. Rohstoffe der Ni-Gewinnung sind die bei der Verarbeitung Ni-haltiger Cu- und Pb-Erze neben den Cu- und Pb-Steinen (hauptsächlich Sulfide) abfallenden Ni- und Co-Speisen (Arsenide). Letztere entstehen, nachdem die Hauptmenge des S durch Rösten entfernt ist. Auch die eigentlichen Ni-Erze (Rot- und Weißnickelkies, Ni-Arsen- und Ni-Antimonkies) müssen ihres Cu- und Fe-Gehaltes wegen auf Speise und Stein verarbeitet werden. Aus diesen Erzen entstehen durch Oxydation salinische Erze, von denen das wichtigste der Garnierit (wasserhaltiges Ni-Mg-Silikat) ist. Die Versuche, aus diesem Erz Ni nach Art des Fe direkt zu reduzieren, haben nicht zum Ziel geführt. Daher wird es jetzt zuerst auf den Stein verarbeitet. *Br.*

Emile Jasset und Arthur Cinqualbre in Paris. Verfahren zum Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben. [D. R.-P. Nr. 128863][2]). — Man befeuchtet den Metallgegenstand mit einer Lsg. von der Zus.: 1000 Tle. W., 200 Tle. $CuSO_4$, 50 Tle. H_2SO_4. Auf den hierbei entstehenden *Cu-Niederschlag* wird das *Ni* durch folgende Lsg. mittels eines Lappens aufgebracht: 1000 Tle. HCl, 30 Tle. H_2SO_4, 60 Tle. Ni, 30 Tle. Sn, 10 Tle. Fe. Sodann wird der Gegenstand mit einem *Zn-Pulver* enthaltenden Lappen gerieben. Hierbei bildet sich ein galvanisches Element mit Cu- und Zn-Elektroden, das Ni schlägt sich auf dem Cu nieder. *Gthr.*

Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. [D. R.-P. Nr. 127464][3]). — Zur Herstellung von *Ni*-Niederschlägen hat sich nachstehende Zus. des Bades bewährt: Wasser 30 Liter, Nickelchlorür 0,4 kg, Natriumpyrophosphat 7,0 kg, Chlorammonium 0,6 kg, Natriumcarbonat 0,25 kg, Ammoniumcarbonat 0,25 kg. Die Wirkungsweise der einzelnen Stoffe und deren Ersetzbarkeit durch ähnliche Stoffe wird erläutert. Zur Herstellung eines *Co*-Bades ist das Ni-Salz durch das entsprechende Co-Salz zu ersetzen. *Gthr.*

R. L. Taylor. Über eine Modifikation der Roseschen Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel[4]). — Die Rosesche Methode beruht darauf, daß Co durch unl. Carbonate wie $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ bei Ggw. von Cl oder Br als schwarzes Sesquioxyd gefällt wird nach der Formel: $2\,CoCl_2 + 3\,BaCO_3 + Cl_2 = Co_2O_3 + 3\,BaCl_2 + 3\,CO_2$. Nach den Versuchen des Vfs. tritt entgegen den Angaben von Rose eine schnellere und vollständige Fällung des Co ein, wenn keine freie Säure vorhanden ist. Vf. nimmt an, daß die sich entwickelnde CO_2 die Fällung des Co verzögert. Auch soll es gleich sein, ob Cl oder Br bei der Fällung verwendet wird. In der von Co befreiten Lsg. kann man Ni elektrolytisch fällen. *Br.*

---

[1]) Chem. Zeitschr. 2, 83—85; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1481. — [2]) Patentbl. 23, 571. — [3]) Daselbst, S. 180. — [4]) Chem. News 85, 117, 269—270.

H. Wünsche. Untersuchungen über den Magnetismus des Nickelamalgams [1]). — Vf. kommt nach seinen Untersuchungen zu dem Schluß, daß das Ni-Amalgam eine chemische Verb. von glänzendem bis grauem Aussehen ist, die sich durch Einw. des O der Luft in verhältnismäßig kurzer Zeit zers. Das Amalgam wird am zweckmäßigsten durch Elektrolyse hergestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwach ferromagnetisch, sein Magnetismus ist von der Molekularstruktur abhängig, die sich unter gewissen Umständen ändert. Auch bei niedrigen Temperaturen (bis — 78°) konnte eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Amalgams nicht beobachtet werden. Zur Messung des Magnetismus sind die üblichen magnetometrischen und ballistischen Untersuchungsmethoden nicht anwendbar, dagegen liefert die Untersuchung der Zugkraft des Amalgams in das magnetische Feld brauchbare Resultate. *Br.*

Alfred Coehn und Moritz Gläser. Studien über die Bildung von Metalloxyden. 1. Über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen [2]). — Nach den Untersuchungen von Coehn [3]) über die „*Elektrostenolyse*" muß zwischen *Kobalt* und *Nickel* ein Unterschied in der Fähigkeit, höhere Oxyde zu bilden, bestehen. Vff. haben die *anodischen Zersetzungskurven* für Co- und Ni-Sulfat aufgenommen und kommen zu folgenden Schlüssen: In schwach alkalischer Lsg. geben Co- und Ni-Salze anodische Oxydbildung, $CoSO_4$ bei 1,21 Volt, $NiSO_4$ bei 1,30 Volt. In schwach saurer Lsg. ergibt Ni keine Oxydabscheidung, Co eine solche bei 1,52 Volt. In stärker saurer Lsg. geben auch Co-Salze keine Oxydbildung mehr. Aus Lsgg. mit Natriumacetat schied sich bei der *Elektrolyse* in Pt-Schalen sowohl aus Co- wie aus Ni-Lsgg. auf der als Anode dienenden Schale Oxyd ab. In den durch Hydrolyse schwach sauren Lsgg. der Neutralsalze ergab nur Co einen Überzug auf der Anode. In Lsgg. mit freier H_2SO_4 ergab keines der beiden Metalle Oxydabscheidung. Aus einer Lsg. von $CoSO_4$ mit freier HF entsteht anodisch das Oxyd, aus Ni-Lsg. nicht. Dieses Oxyd löst sich bei Stromunterbrechung sofort wieder auf. Das *Kobaltoxyd* zeigt in dünnen Schichten die Farben dünner Blättchen. Eine *elektrolytische Trennung* von Co und Ni ist wohl möglich durch Abscheidung des Co an der Anode; die näher beschriebene Arbeitsweise bietet aber keinen Vorteil vor den üblichen Methoden. Dagegen empfiehlt sich der *qualitative Nachweis des Kobalts neben Nickel*, indem die verd. Lsg. der Neutralsalze mit K_2SO_4 und etwas $K_2Cr_2O_7$ erhitzt und zwischen Pt-Drähten einige Minuten bei 2,3 bis 2,4 Volt elektrolysiert wird. *Dz.*

O. F. Tower. Über die Konstitution gewisser organischer Salze des Nickels und Kobalts in wässeriger Lösung [4]). — In einer früheren Abhandlung [5]) hat Vf. gezeigt, daß die mol. Leitfähigkeit wäss. Lsgg. des Ni- und Co-Tartrats außergewöhnlich klein ist; er hat diese Erscheinung durch die Annahme einer Polymerisation erklärt. Die Untersuchungen wurden auf die Tartrate anderer Metalle sowie auf die Ni- und Co-Salze anderer organischer Säuren ausgedehnt. Die molekularen

---

[1]) Ann. Phys. [4] 7, 116—141. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 9—24. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 651; JB. f. 1898, S. 691. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1012—1023. — [5]) Daselbst 22, 501; JB. f. 1900, S. 427.

Leitfähigkeiten der Tartrate des Mg, Ba und Mn weichen voneinander nicht mehr ab, als nach dem Verhalten anderer Salze derselben Säure zu erwarten war. Die Leitfähigkeit des Ni- und Co-Tartrats sowie des Ni- und Co-Malats ist im Vergleich hierzu so klein, daß sie einer ganz anderen Größenordnung angehört. Dagegen ist sowohl die Leitfähigkeit wie die Gefrierpunktserniedrigung des Ni- und Co-Succinats normal. Mit der Annahme, daß die Polymerisation durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe veranlaßt sei, steht das Verhalten der Malonate und Tartronate des Ni und Co nicht im Einklang. Von weiteren, an den Salzen der Glutarsäurereihe in Aussicht genommenen Untersuchungen wird erwartet, daß sie Aufschluß über den Einfluß der Hydroxylgruppe geben. *Lg.*

J. L. Danziger. Eine neue Reaktion auf Kobalt [1]). — Zum Nachweis von Kobalt wurden etwa 5 ccm der zu untersuchenden Lsg. im Reagenzglas angesäuert, dann mit festem, thioessigsaurem Ammonium, wenigen Tropfen einer Zinnchlorürlsg. und dem gleichen Vol. Amylalkohol versetzt und gut durchgeschüttelt. Bei Ggw. von Co färbt sich die obere Schicht blau. Die die Blaufärbung hervorrufende Verb. konnte nicht kristallisiert erhalten werden. In größerer Menge hergestellt und analysiert, verhielt sich der Gehalt der Verb. an NH_4:S:Co wie 2:4:1, entsprechend der Formel: $(CH_3 . COS)_2Co\, 2\, CH_3COSNH_4$. Die Rk. ist sehr empfindlich und ermöglicht, Co in der Verdünnung 1:500000 nachzuweisen. Vergleichsweise wurde Co durch die Rhodanammoniumrk. nach Vogel und Treadwell nachgewiesen und gefunden, daß diese Rk. bei weitem empfindlicher ist, als Treadwell angegeben hat. *Br.*

Paul Lebeau. Über die Siliciumverbindungen des Kobalts [2]). — Entsprechend dem Verfahren zur Darst. von SiFe und Si_2Fe [3]) lassen sich auch die Verbindungen SiCo und Si_2Co gewinnen. SiCo: $D.^{20} = 6{,}30$; es ist weniger hart als Glas und schmilzt im H-Strom gegen 440°. Schmilzt man es mit Ag zusammen, so scheiden sich beim Erkalten $SiCo_2$ und Si aus. F wirkt bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung ein, mit Cl verbindet sich SiCo erst bei Rotglut. Im O zersetzt es sich langsam bei 1200°. Gasförmige HF und HCl verbinden sich mit SiCo bei Rotglut; Wasserdampf wirkt bei 1200° nur wenig ein. HNO_3 und konz. H_2SO_4 greifen es nicht an, dagegen vermag es Königswasser langsam zu lösen, konz. HCl löst es rascher. Verd. Alkalilsgg. sind ohne Wirkung, dagegen wirken konz. Alkalilsgg.; sehr stark wirken schmelzende Alkalien und Alkalicarbonate. Geschmolzener Salpeter wirkt erst bei der Temperatur, wo er sich zu zersetzen beginnt, darauf ein, schmelzendes $KHSO_4$ reagiert selbst bei Rotglut nur wenig. Si_2Co, dunkle oktaëdrische Kristalle mit bläulichem Reflex. $D.^0 = 5{,}3$; Härte 4 bis 5. Es wird aus Kupfersilicid, Co und kristallisiertem Si im elektrischen Ofen erhalten. F wirkt auf Si_2Co in der Kälte nicht ein, dagegen in der Wärme unter Feuererscheinung; Cl ist bis 300° unwirksam. Reiner O greift Si_2Co bei 1290° nur oberflächlich an. H_2SO_4 und HNO_3 sind sowohl im konz. Zustand wie im verd. unwirksam. Konz. HCl wirkt

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 78—80; Amer. Chem. Soc. J. 24, 578—580. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 27, 271—277; vgl. auch JB. f. 1901, S. 464. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 609.

bei Siedetemperatur langsam ein. HF wirkt sehr schnell ein. Verd. Alkalilaugen greifen Si_2Co nicht an, wohl aber konz. Laugen in der Hitze, noch lebhafter reagieren geschmolzene Alkalien. Neben den vom Vf. dargestellten beiden Verbb. SiCo und Si_2Co existiert noch das von Vigouroux hergestellte $SiCo_2$. Die drei bekannten SiCo-Verbb. zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbb. des Si mit Fe. *Br.*

P. Lebeau. Über die Verbindungen des Siliciums mit Kobalt und über ein neues Silicid dieses Metalles[1]). — Die Analogie zwischen den Formeln und Eigenschaften des von Vigouroux[2]) beschriebenen $SiCo_2$ und des vom Vf. beschriebenen SiCo mit den entsprechenden Eisensiliciden ließ eine dritte, Si-reichere Verb., entsprechend dem Si_2Fe voraussehen. In der Tat entsteht die Verb. Si_2Co, wenn man Co mit überschüssigem geschmolzenen Si erhitzt, oder besser ein Gemisch von Kupfersilicid (200 g), Co (20 g) und kristallisiertem Si (30 g) in einem Kohletiegel 5 bis 6 Minuten lang einem elektrischen Strome von 900 Amp. und 45 bis 50 Volt aussetzt. Zur Reinigung wird das zerkleinerte Prod. grob gepulvert und solange abwechselnd mit HNO_3 und NaOH behandelt, bis die Säure kein Metall mehr löst. Der kristallinische Rückstand wird dann mit verd. HCl (1 : 1) auf dem Wasserbade behandelt, wodurch das entstandene SiCo gelöst wird. Kleine dunkle, bläulich schimmernde, anscheinend kubische, meist oktaëdrische Kristalle. D. 5,3, Härte 4 bis 5. In seinen Rkk. gegen O, S, H_2SO_4, HNO_3, HCl, HF, KOH und NaOH verhält sich das Si_2Co wie das Si_2Fe. *Br.*

Copaux. Über Alkali-Kobaltioxalate[3]). — Behandelt man eine Lsg. von Kobaltooxalat in überschüssigem Alkalioxalat mit PbO_2 und säuert alsdann an, so erhält man beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum oder durch Fällen mit Alkohol Alkali-Kobaltioxalate, von denen Vf. die folgenden dargestellt und ihre Zus. und Kristallform ermittelt hat: $Co_2(C_2O_4)_6(NH_4)_6$ 6 aq, monoklin; $Co_2(C_2O_4)_6K_6$ 7 aq, triklin: $Co_2(C_2O_4)_6Rb_6$ 8 aq, rhombisch; $Co_2(C_2O_4)_6Na_6$ 10 aq, monoklin; $Co_2(C_2O_4)_6Li_6$ 12 aq, triklin; $Co_8(C_2O_4)_{24}K_5Na_{19}$ 32 aq, tetragonal (pseudocubique); $Co_2(C_2O_4)_6Rb_3Na_3$ 5 aq, monoklin; $Co_2(C_2O_4)_6(NH_4)_3Na_3$ 7 aq, monoklin. Die Salze sind grün, undurchsichtig, polychroitisch; beim Erhitzen zersetzen sie sich unter CO_2-Abgabe. Verd. wäss. Lsgg. zersetzen sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch in Kobaltooxalat. Die reinen Salze werden durch $CaCl_2$ nicht gefällt. Alkalien zersetzen sie sofort, aber unvollständig in der Kälte, unter Bildung eines braunen Niederschlages. Die Doppelsalze des NH_4, K und Rb sind unter sich isomorph, aber nicht mit den entsprechenden Salzen des Fe, Al und Cr. *Br.*

Mangan.

W. C. Heraeus. Schmelzpunktsbestimmung von Mangan[4]). — Die Schmelzpunktsbestimmung des Mn im N-Strom war nicht ausführbar, da das Mn selbst bei völliger Abwesenheit von O bei Temperaturen

---

[1]) Compt. rend. **135**, 475—477. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **12**, 153. — [3]) Compt. rend. **134**, 1214—1216 u. 1336. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 185—187.

über 1210 bis 1220° mit stark rauchender Flamme zu brennen begann. Im H-Strom treten derartige Erscheinungen nicht auf. Das Zusammenschmelzen eines Mn-Stückes wurde mit einem Fernrohr in einer besonderen zu diesem Zweck hergestellten Schmelzröhre beobachtet, in welche ein Thermoelement eingefügt war und H eingeleitet wurde. Es wurden folgende Werte ermittelt: 1240, 1245, 1240, 1265, 1240, 1245°. Das Verhalten des Mn zu N läßt darauf schließen, daß Mn, welches sich auch mit P unter Feuererscheinungen verbindet, N-Verbindungen bildet. *Br.*

M. Dittrich. Über Manganbestimmung in Gesteinen[1]. — Die Bestimmungen von Mn in Gesteinen, in denen es sich oft neben der 50fachen Menge Fe vorfindet, verursacht Schwierigkeiten. Fällt man nämlich nach Lösen des schon durch geringe Mengen Mn grün gefärbten Sodaaufschlusses in der üblichen Weise Fe und Tonerde mit NH_3, so wird ein erheblicher Teil des Mn von dem Niederschlag mitgerissen, ein anderer geht in das Filtrat. Man kann jedoch das Mn bereits bei der NH_3-Fällung als Mangansuperoxydhydrat vollständig zur Abscheidung bringen, wenn man einige ccm reines H_2O_2 zusetzt. Zur Trennung des Mn vom Fe benutzt man die Fällbarkeit des Mn in saurer Lsg. durch Persulfate. Hierbei gelangen jedoch in den Mn-Niederschlag geringe Mengen von Fe, das man unter Anwendung der üblichen Trennungsmethoden und besonders durch die neuerdings von Jannasch empfohlene Fällung mit NH_3 bei Ggw. von Hydroxylamin, welches das Mn in Lsg. hält, bestimmen kann. *Br.*

M. Dittrich und C. Hassel. Über quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung[2]. — Das NH_4-Salz der Überschwefelsäure erwies sich zur Verwendung für analytische Zwecke geeigneter als das K-Salz, da ersteres einen reinen Mn-Niederschlag ergab, leicht ausgewaschen und bei Wasserbadtemperatur schnell zers. werden konnte. Die Mn-Bestimmung durch Ammoniumpersulfat erfolgte in der Weise, daß zu der erwärmten, mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. des Mn-Salzes, deren Vol. etwa 150 ccm betrug, 15 bis 20 ccm 10%ige Persulfatlsg. zugegeben wurden. Nach längerem Umrühren schied sich ein dunkler, flockiger Niederschlag ab. Zur vollständigen Zers. der noch vorhandenen Überschwefelsäure wurde etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf der Niederschlag abfiltriert und durch Erhitzen im Platintiegel anfangs mit dem Bunsenbrenner und schließlich über dem Gebläse vollständig in Mn_3O_4 verwandelt. Will man Mn von Mg trennen, so verfährt man in der eben beschriebenen Weise. Nach Entfernung des Mn muß jedoch die Lsg. eingedampft, zur Trockne gebracht und die H_2SO_4 abgeraucht werden, um das Entstehen reichlicher Mengen von Na_2SO_4 zu vermeiden, welches leicht dem Mg-Niederschlag anhaftet. Das Mg wird als Magnesiumammoniumphosphat bestimmt. Bei der Trennung von Mn und Zn mußte die Fl., in der etwa 0,5 g Manganammoniumphosphat gelöst waren, auf 400 bis 500 ccm verd. werden. Das Filtrat von Mn dampft man ein, verjagt etwa vorhandene NH_3-Salze, löst den Rückstand in HCl und fällt das Zn mit Na_2CO_3. Auch bei der Tren-

[1] Ber. 35, 4072—4073. — [2] Daselbst, S. 3266—3271.

nung von Mn und Al mußte in starker Verdünnung gefällt werden. In dem eingedampften Filtrat kann man die Tonerde durch NH_3 abscheiden. *Br.*

H. Baubigny. Über die Bestimmung des Mangans[1]). — Vf. bestimmt das Mn nach der Methode von Dittrich und Hassel[2]) durch Fällen mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lsg. Er hat gefunden, daß man bessere Resultate erhält, wenn man zum Ansäuern 6 bis 8mal mehr H_2SO_4 verwendet als Dittrich und Hassel benutzten. *Br.*

H. Baubigny. Trennung der Alkalisalze vom Mangansuperoxyd[3]). — Sind Alkalisalze in der Lsg. vorhanden, in welcher das Mn nach der Methode von Dittrich und Hassel[4]) bestimmt wird, so erhält man für Mn zu hohe Werte, da die Alkalisalze durch Auswaschen mit kochendem W. nicht entfernt werden können. Ammoniumsalze indessen beeinträchtigen die Resultate nicht, sie können leicht durch Auswaschen mit wenig W. entfernt werden. *Br.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel[5]). — Mn wird von Co und Ni in stark ammoniakalischer Lsg. bei Ggw. von NH_4-Salzen durch Fällen mit H_2O_2 oder Ammoniumpersulfat getrennt. Infolge der Bildung eines Perkobaltsalzes ist das Filtrat rosa gefärbt. *Br.*

Ferd. Ibbotson und Harry Brearley. Volumetrische Bestimmung des Mangans[6]). — Vff. haben den Mn-Gehalt im Stahl titrimetrisch nach Zerstörung der organischen Substanz bestimmt, indem sie Überschüsse von H_2O_2 und Ferroammoniumsulfat bei der Titration der filtrierten Permanganatlsg. verwendeten. Aus einer Anzahl Analysen geht hervor, daß die Bestimmung mit H_2O_2 nur dann genau ist, wenn nur ein geringer Überschuß von H_2O_2 zu der Lsg., in der das Mn zu Übermangansäure oxydiert worden war, zugesetzt wird, weil H_2O_2 zum Teil durch Ferriammoniumsulfat zerstört wird und sich somit beim Zurückmessen des H_2O_2 Fehler ergeben. Je größer der Überschuß von H_2O_2 ist, desto größer wird auch der Fehler. Hingegen ist es bei der Titration mit Ferriammoniumsulfat belanglos, ob ein größerer oder kleinerer Überschuß davon vorhanden ist. Auch kann man mit H_2O_2 keine genaue Mn-Bestimmung im Stahl ausführen, wenn er einige Prozent Molybdän enthält. *Br.*

Hugh Ramage. Volumetrische Bestimmung des Mangans[7]). — Ibbotson und Brearley (vgl. vorstehendes Referat) lassen bei der titrimetrischen Bestimmung des Mn im Fe unberücksichtigt, daß diese Methode nicht allein bei Stahl, sondern auch bei Schmiedeeisen und Roh-Fe verwendbar ist, während sie dieselbe nur für Stahl in Betracht gezogen haben. Ferner tadeln sie an der Methode, daß sie bei Anwendung eines Überschusses von H_2O_2 ungenau wird; dagegen ist zu erwidern, daß es unwissenschaftlich und verschwenderisch ist, bei chemischen Umsetzungen mehr Reagenzien zuzusetzen, als notwendig ist. *Br.*

---

[1]) Compt. rend. 135, 965—967, 1084. — [2]) Ber. 35, 3266; vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. 135, 1110—1113. — [4]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 376; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1344. — [6]) Chem. News 85, 59; vgl. auch JB. f. 1901, S. 471. — [7]) Chem. News 85, 24 u. 95.

F. Bourion. Verbindungen des Alkohols mit den Chlorüren des Mangans und Kobalts[1]). — Erhitzt man wasserfreies Manganchlorür mit absolutem A. und verdunstet die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4, so erhält man große rote Kristalle von $MnCl_2 + 3\,C_2H_6O$, $D._4^{20}$ 1,35. In 100 g A. von 18° lösen sich 313,4 g $MnCl_2 + 3\,C_2H_6O$, während sich nur 56,7 g $MnCl_2$ lösen. Die Kristalle geben an der Luft A. ab; gleichzeitig ziehen sie H_2O an und zerfließen. Im CO_2-Strom verlieren sie bei 150 bis 200° den A. vollständig unter Hinterlassung von $MnCl_2$. Bei gelinder Rotglut entsteht aus $MnCl_2$ und A. Chloräthyl. Die Bildungswärme des $MnCl_2 + 3\,C_2H_6O$ in alkoh. Lsg. beträgt 2,36 Cal. Wasserfreies $CoCl_2$ ist gleichfalls in A. l. Beim Verdunsten der Lsg. scheiden sich sehr zerfließliche blaue Nadeln von der Zus. $2\,CoCl_2 + 5\,C_2H_6O$ ab, $D._4^{20}$ 1,32. Im CO_2-Strom geben die Kristalle bei 150 bis 200° den A. ab. Die Bildungswärme in alkoh. Lsg. beträgt 3,03 Cal. Wasserfreies $NiCl_2$ ist in A. selbst nach langem Kochen nur sehr wl. Aus der Lsg. lassen sich beim Einengen graue Kristalle abscheiden, die weniger Cl enthalten, als der Formel $NiCl_2$ entspricht. *Br.*

Ph. Barbier. Über das violette Manganimetaphosphat von Gmelin[2]). — Vf. erhielt dieses Salz, indem er in einem Pt-Tiegel 1 Tl. gefälltes MnO_2 mit 4,5 Tln. einer Phosphorsäurelsg., D. 1,7, erhitzte, bis die Masse beinahe trocken und violett geworden war. Dann ließ er sie erkalten, fügte 2 Tle. Phosphorsäure zu und erhitzte, bis die pastenförmige Masse die Farbe von Pfirsichblüten angenommen hatte. Das Prod. wurde mit kaltem W. behandelt, wobei eine violette Lsg. und ein unl. violettes Pulver erhalten wurden. Die violette Lsg. färbt sich nach einigen Tagen rubinrot, wie schon Laspeyre beobachtet hatte[3]), und wird beim Kochen farblos unter Bildung eines grünlichgrauen Niederschlages, der nicht näher untersucht wurde. Das violette Pulver, das sich durch Waschen mit H_2O reinigen ließ, war Manganihexametaphosphat, $Mn_2(P_2O_6)_3$, unl. in W., l. in HCl unter Cl-Entw., das durch Alkalilsgg. unter Bildung von Mn_2O_3 zers. wird. Bei Rotglut verwandelt es sich in Manganometaphosphat; beim Schmelzen mit Diammoniumphosphat entsteht eine schön violett gefärbte, in W. l. Masse. *Br.*

Ph. Barbier. Über ein violettes Ammoniummanganiphosphat[4]). — Zur Darst. dieses Salzes erhitzt man in einem Pt-Tiegel eine Paste aus 1 Tl. gefällten MnO_2 und 4 Tln. Diammoniumphosphat so lange, bis letzteres schmilzt. Hierbei entwickelt sich NH_3 und die Masse wird trocken und violett. Dann durchtränkt man die ganze Masse mit konz. Phosphorsäure und erhitzt weiter, bis die Substanz eine schön violette Färbung angenommen hat. Nach dem Erkalten löst man die überschüssige Phosphorsäure und das Diammoniumphosphat mit kaltem W. heraus, wobei das Ammoniummanganiphosphat, $P_4O_{14}Mn_2(NH_4)_2$, nach dem Trocknen als Pulver zurückbleibt. Dieses kann man als Ammoniummanganidipyro- oder -diorthodimetaphosphat auffassen, wofür die Strukturformeln im Original angegeben sind. Violettes Pulver, unl. in W., l. in HCl unter Cl-Entw. Mit Alkalien bildet sich NH_3 und Mn_2O_3; auf Rotglut erhitzt, verwandelt es sich in ein Manganometaphosphat. *Br.*

---

[1]) Compt. rend. **134**, 555—557. — [2]) Daselbst **135**, 1054—1055. — [3]) J. pr. Chem. [2] **15**, 320. — [4]) Compt. rend. **135**, 1109—1110.

Albert Ernest Dickie. Über Manganferrocyanide[1]). — Um die einander widersprechenden Angaben verschiedener Autoren[2]) über die Zus. der Manganferrocyanide aufzuklären, stellte Vf. eine neue Reihe von Versuchen an, wobei sich folgende Atomverhältnisse von Fe : Mn ergaben:

	Bei Überschuß von			
	Ferrocyanid		Mangan	
	Mn	Fe	Mn	Fe
In neutraler Lsg.	103	: 100	107—108	: 100
In saurer Lsg. [10 ccm HCl (D. 1,20) im Liter]	106	: 100	107—110	: 100
In saurer Lsg. [10 ccm Essigsäure (50%ig) im Liter]	101—102	: 100	107	: 100

Lg.

Em. Dufau. Manganaluminat, Al_2O_4Mn[3]). — Vf. hat den Versuch Ebelmens, Al und Manganoxyd im Porzellanofen miteinander zu vereinigen, im elektrischen Ofen von Moissan wiederholt, indem er ein Gemenge von 100 Tln. Al und 230 Tln. Mn-Oxydsalz 3 Min. lang durch einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volt erhitzte. Er erhielt das Mn-Aluminat als eine schwarzbraune Masse, die durch Kochen mit HCl gereinigt und dabei hellgelb wurde. Ihr kommt die Formel Al_2O_4Mn zu. Kleine hellgelbe, durchscheinende, oktaëderähnliche Kristalle, D.[20] 4,12, härter als Quarz, bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Oxydiert sich oberflächlich beim Erhitzen an der Luft, schneller in O und wird beim Erhitzen auf Rotglut allmählich dunkelbraun, beim Erkalten aber wieder heller. S, Br, J reagieren bei der Temperatur des schm. Glases nicht mit ihm, F reagiert bei Rotglut unter Feuererscheinung. Unl. in HCl, zersetzbar durch HNO_3 und HF, leichter durch H_2SO_4, ferner durch schm. Alkalichlorate und -nitrate, besonders durch Alkalioxyde und -carbonate. *Br.*

Chrom.

Ernest A. Lewis. Der Schmelzpunkt des Chroms[4]). — Vf. bestimmte den Smp. von *Chrom*, das nach dem Goldschmidtschen Verfahren erzeugt war und neben 98,63 Proz. Cr, 1,23 Proz. Fe, 0,14 Proz. Si und eine Spur Al enthielt. Das Erhitzen erfolgte durch ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse, die Temperaturbestimmung mittels eines Pyrometers. Der Smp. ergab sich im Mittel zu 1515°. Der Smp. des reinen Cr dürfte höchstens um 30° von dem ermittelten abweichen. Der geringe Al-Gehalt ist auf den Smp. kaum von größerem Einfluß. *Dz.*

T. W. Hogg. Der Schmelzpunkt des Chroms[5]). — Zu der Mitteilung von Lewis[6]) bemerkt Vf., daß die Verunreinigungen des Cr, namentlich das Al, den Smp. des *Chroms* beeinflussen könnten. Osmond hat den Smp. einer Legierung mit 80 Proz. Cr zu 1485° bestimmt. *Dz.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 1023—1024. — [2]) Ann. chim. phys. [5] 8, 474; JB. f. 1876, S. 311; Amer. Chem. Soc. J. 19, 542 u. 547; JB. f. 1897, S. 1703. — [3]) Compt. rend. 135, 963—964. — [4]) Chem. News 86, 13, 60. — [5]) Daselbst, S. 35. — [6]) Vorstehendes Referat.

Theodor Döring. Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure[1]). — Das Ausgangsmaterial der Untersuchung bildeten ein größerer Block von auf aluminothermischem Wege hergestelltem *Chrom* mit etwa 98 Proz. Cr-Gehalt und außerdem noch zwei andere Proben des Metalls. Zunächst wurden die Analysen der Metallproben durchgeführt, welche zu folgenden Ergebnissen (in Prozz.) führten:

	Cr	Fe	Al	Mn	Si	S	As	P	Cr_2O_3
Chrom I . .	97,41	1,38	0,16	0,03	0,73	0,32	0,11	0,01	0,15
„ II . .	97,95	1,00	0,12	0,14	0,69	0,03	—	0,01	0,06
„ III . .	93,67	1,90	0,21	0,03	0,36	2,59	0,03	0,01	1,20

Bei der Einw. von überschüssiger HCl auf Cr entsteht zunächst *Chromchlorür*, welches dann in eine Verb. des dreiwertigen Cr übergeführt wird, selbst wenn die Lsg. in einer völlig sauerstofffreien Atmosphäre erfolgte. Diese Umwandlung in $CrCl_3$ hatte sich nach Beendigung der Gasentw. entweder auf die Gesamtmenge oder den größten Teil des $CrCl_2$ erstreckt, je nachdem die Einw. der HCl bei mittlerer Zimmertemperatur (etwa 20°) oder bei 100° stattfand. Die Ursache dieser Erscheinung war darin zu suchen, daß der bei der Lsg. des Cr entstehende, hauptsächlich *Siliciumoxyd* enthaltende Rückstand bei Zimmertemperatur und bei Ggw. von HCl den vollständigen Übergang des $CrCl_2$ in $CrCl_3$ vermittelt, dessen katalytische Wirksamkeit aber beim Erhitzen der Lsg. auf 100° eine wesentliche Lähmung zu erfahren schien. Durchgeführte Versuche ergaben, daß in einer säurefreien Lsg. des $CrCl_2$ selbst bei tagelangem Stehen unter Luftabschluß weder freiwillig noch durch Zugabe von Katalysatoren eine Zers. eintritt. Einer angesäuerten Lsg. von $CrCl_2$, namentlich einer konz., wohnt dagegen die Neigung inne, unter H-Entw. $CrCl_3$ zu bilden. Diese Umwandlung vollzieht sich unter gewöhnlichen Umständen außerordentlich langsam, wird aber durch Platinmohr, fein verteiltes Au und, allerdings in viel geringerem Grade, auch durch Siliciumoxyd, $Si_3H_2O_5$, wesentlich beschleunigt. Die Überführung des $CrCl_2$ in saurer Lsg. in $CrCl_3$ erfolgt direkt durch eine Spaltung des HCl. Für diese Annahme spricht die vom Vf. experimentell bewiesene Bildung von violettem $CrCl_3$ durch Erhitzen von wasserfreiem $CrCl_3$ im HCl-Strom, woraus die Umkehrbarkeit der Rk. $2CrCl_3 + H_2 \rightleftarrows 2CrCl_2 + 2HCl$ hervorging. Da sich die Rk. schon während des Auflösungsprozesses des Cr vollzieht, stellen die Kurven, welche Ostwald[2]) zwecks Veranschaulichung der bei der Lsg. des Cr beobachteten periodischen Erscheinungen zur Aufzeichnung brachte, wahrscheinlich Summenkurven dar; dieselben würden sich in je zwei einzelne Linienzüge zerlegen lassen, von denen der eine den Verlauf der Gasentbindung bei der Entstehung des $CrCl_2$ graphisch charakterisierte, während im anderen die jeweilige Geschwindigkeit zum Ausdruck käme, mit welcher bei der Umwandlung des $CrCl_2$ in $CrCl_3$

[1]) J. pr. Chem. [2] **66**, 65—103. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 33, 204; JB. f. 1900, S. 400, 439; vgl. auch JB. f. 1901, S. 476.

der H in Freiheit gesetzt wird. Zum Schluß werden die von Ostwald beobachteten periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Cr in Säuren und die zur Erklärung dieser Phänomene in Betracht kommenden Möglichkeiten näher diskutiert. *Dz.*

Alfred Ditte. Über die Kristallisation des Chromsesquioxyds[1]). — Bekanntlich erhält man beim Erhitzen eines Gemisches von $K_2Cr_2O_7$ und NaCl auf helle Rotglut und Behandlung der erkalteten Masse mit W. kristallisiertes *Chromsesquioxyd* in dünnen, glänzenden Schuppen. Die Bildung desselben erklärt man in der Weise, daß das $K_2Cr_2O_7$ beim Erhitzen in K_2CrO_4 und CrO_3 zerfallen, letztere unter Abspaltung von O Cr_2O_3 liefern soll und dieses aus seiner Lsg. in NaCl auskristallisiert. Nach den Versuchen des Vfs. trifft diese Erklärung nicht zu, indem die Kristallisation des Cr_2O_3 von der Löslichkeit in schm. Alkalichlorid nicht abhängig ist, speziell das Na-Salz für die Kristallisation sehr günstig ist, während bei Ggw. von K die Rk. in anderer Weise verläuft. Vf. knüpft die Rk. an die Existenz des *Chromoxychlorids*, CrO_2Cl_2, und seiner Verbb. mit den Natriumhaloidsalzen, welche sich unter Abscheidung von kristallisiertem Cr_2O_3 zers. Die entsprechenden K-Verbb. zers. sich nur langsam und unvollkommen. Durchgeführte Versuche zeigten auch, daß *Chromsäure* sich mit den Haloidsalzen des K und Na direkt verbindet; die Br- und J-haltigen Verbb. werden leichter zers. als die Cl- oder F-haltigen; die K-Verbb. besitzen eine so große Beständigkeit, daß die Abscheidung von kristallisiertem Cr_2O_3 nur äußerst gering ist. *Dz.*

Dr. Julius Weise in Wiesbaden. Verfahren zum Auflösen ausgeglühten Chromoxyds in Säuren zu den entsprechenden Chromoxydsalzen. [D. R.-P. Nr. 134103][2]). — Man nimmt das Lösen des *Chromoxyds* in Säuren (H_2SO_4 oder HF) in Ggw. einer geringen Menge *Chromsäure* vor. *Gthr.*

W. Fischer und W. Herz. Über das Chromhydroxyd. (Nach Experimenten von W. Fischer[3]). — *Die Löslichkeit des frisch gefällten Chromhydroxyds in Alkalien.* Wird zu einer Lsg. von grünem Chromichlorid KOH oder NaOH im Überschuß zugesetzt, so entsteht eine grüne Lsg., indem der anfänglich gebildete Niederschlag sich leicht wieder löst. Bei längerem Stehen erfolgt Abscheidung von *Chromhydroxyd*, die durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Durch vorsichtiges Erwärmen von alkalischen Lsgg. verschiedener Konzz. wurde der Temperaturpunkt der Abscheidung bestimmt, der sowohl von der Konz. der Lauge als auch von der chemischen Natur ihres Kations abhängt. Angenähert vermag dieselbe absolute Menge Natronlauge (oder Kalilauge) ohne Rücksicht auf ihre Verdünnung die gleiche Menge $Cr(OH)_3$ in Lsg. zu halten. Kalilauge wirkt stärker lösend als Natronlauge. — *Die Natur der alkalischen Lsg. des Chromhydroxyds.* Durchgeführte Dialysator- und Leitfähigkeitsversuche zeigten, daß die Auflösung des $Cr(OH)_3$ wahrscheinlich eine kolloidale Lsg. vorstellt. — *Über die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Ammoniak und Ammoniakbasen.* Bei Zusatz von überschüssigem NH_3 zu einer Lsg. eines Chromsalzes löst sich ein Teil des $Cr(OH)_3$ zu einem Chromammoniakkomplex.

---

[1]) Compt. rend. **134**, 336—343. — [2]) Patentbl. **23**, 1487. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 352—358.

Die gelöste Verb. geht allmählich in eine stabilere, schwerer l. Form über. *Methylamin* verhält sich ähnlich wie *Ammoniak*, die Lsg. ist aber unbeständiger. *Dimethyl-* und *Trimethylamin* geben sofort quantitative Fällungen. Das *Tetramethylammoniumhydroxyd* löst $Cr(OH)_3$ vollständig auf und besitzt eine stärkere Lösungsfähigkeit wie NaOH. *Dz.*

Antony und Paoli. Oxydierbarkeit des Chromhydroxyds [1]). — Bei Zusatz von überschüssigem Alkalihydrat zu einer Lsg., welche ein *Chromsalz* neben einem *Mangansalz* im Verhältnis von Mn : 8 Cr enthält, färbt sich die Fl., ohne daß ein Niederschlag ausfällt, smaragdgrün. Die Lsg. enthält ein *Manganchromit* (oder -polychromit) im kolloidalen Zustande, bräunt sich an der Luft, rascher beim Durchleiten von O, wobei zunächst das Mn in den vierwertigen Zustand übergeht, später auch Bildung von Chromat erfolgt. Im Maximum gehen 60 Proz. des vorhandenen Cr in Chromat über; bei weiterer Einw. des O wirkt dieser nicht mehr ein, und es scheidet sich aus der Fl. ein dunkel gefärbtes *basisches Chrommanganit* aus, in welchem Mn : Cr = 1 : 3 ist. Durch Versuche wurde auch die Geschwindigkeit der stattfindenden Rkk. ermittelt. *Dz.*

G. Wyrouboff. Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen. I [2]). — Bei Zusatz von neutralem Alkalioxalat zu einer 10- bis 15%igen violetten Chromsalzlsg. entsteht bei gewöhnlicher Temperatur normales *Chromoxalat*, $Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 . 25\,H_2O$; violette, klinorhombische Kristalle. Bei größerer Konz. der Cr-Salzlsg. erhält man feine, graue Nadeln eines anderen Hydrats mit $12\,H_2O$, die sich wieder rasch in ein violettes Kristallpulver umwandeln. Beide Hydrate sind unl. in W. und A. Das Hydrat mit $25\,H_2O$ ist sehr unbeständig und geht in das l. komplexe Oxalat über. Das Oxalat mit $12\,H_2O$ ist an der Luft sehr beständig, zerfließt aber, wenn es im geschlossenen Rohr über 25° erwärmt wird. Die verflüssigten Kristalle der beiden *Hydrate* liefern beim Trocknen über H_2SO_4 einen violetten Firnis, der $7\,H_2O$ enthält; bei 110° entweichen weitere $3\,H_2O$ und die Masse wird grün. Von den Sesquioxyden gibt nur das Cr ein normal kristallisierbares Oxalat, beim Fe und Al konnten solche nicht erhalten werden. Bei der Abgabe von W. gehen die normalen Salze der *Sesquioxyde* in komplexe Verbb. über. Das Radikal $R_2'''(OH)_6$ ist ein komplexes im Sinne der anorganischen Chemie. Die Schreibweise $Cr_2Cl_6 . 12\,H_2O$ und $Cr_2O_3 . 3\,SO_3 . 16\,H_2O$ ist unrichtig, denn die Verbb. Cr_2Cl_6 und $Cr_2O_3 . 3\,SO_3$ hydratisieren sich nicht. Es ist ferner unberechtigt, anzunehmen, daß das Radikal $R_2(OH)_6$ bei der Verb. mit Säuren sein W. oder den H der Säure abspaltet. Die Formeln der normalen Salze sind $Cr_2(OH)_6 . 6\,HCl . 6\,H_2O$ bzw. $Cr_2(OH)_6 . 3\,H_2SO_4 . 10\,H_2O$. Die grünen Cr-Verbb. enthalten nicht das Radikal $Cr_2(OH)_6$ der violetten Verbb., sondern $Cr_2(OH)_2(OH)_4$, in welchem die Hydroxyle zum Teil sauer, zum Teil basisch sind. Der Übergang der violetten in die grünen Verbb. vollzieht sich durch eine Änderung der Funktionen des Radikals. Dies wird an Beispielen näher erläutert. Die *Sulfochromsäure* Recouras ist kein Isomeres der Chromsulfosäure, $Cr_2O(OH)_2(OH)_2(SO_2)_4O(OH)_4(OH)_2$, wie

[1]) Gazz. chim. ital. 32, I, 518—525. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 666—679.

dies Recoura annahm, sondern leitet sich von dieser direkt durch Austritt von $2H_2O$ ab und hat die Formel $Cr_2O_2(OH)_2 . (OH)_2(SO_2)_4O_2(OH)_2$. *Dz.*

G. Wyrouboff. Untersuchungen über die Konstitution der Chromverbindungen [1]). — Die Recourasche *Sulfochromsäure* [2]) erzeugt in den Lsgg. der normalen Metallsalze Niederschläge, keine Fällungen aber, wenn das Metall in der Verb. in komplexer Form enthalten ist. Im Cr-Salz der Sulfochromsäure ist Cr_2O_3 und SO_3 im gleichen Verhältnis 1 : 3 vorhanden, wie im grünen und roten *Chromsulfat*; es liegt aber wegen des verschiedenen Wassergehalts keine Isomerie vor. Die Sulfochromsäure ist bedeutend stärker als die H_2SO_4, da sie diese unter Wärmeentw. zers. Durch Verbindung mit dem grünen Chromsulfat entstehen *Chromsulfochromsäuren*, die in W. l. sind und unl. Metallsalze bilden. Beim Erhitzen der Sulfochromsäure allein oder mit einem großen Überschuß von H_2SO_4 auf 250° entsteht das erste Anhydrid einer kondensierten Chromsulfochromsäure. Mit W. geht dieses gelbe Anhydrid in die entsprechende kondensierte Säure über, deren schmutzig milchweiße Lsg. als vierwertige Säure mit Metallen unl. Verbb. bildet. Erhitzt man auf 300 bis 350°, so entsteht ein zweites, in W. unl. Anhydrid. Am Schlusse der Arbeit werden die Ergebnisse derselben zusammengefaßt und folgende zwei Folgerungen ausgesprochen: 1. Die scheinbar sehr einfach zusammengesetzten anorganischen Verbb. können eine den organischen Verbb. ähnliche komplizierte Konstitution besitzen. 2. Es ist notwendig, die in der anorganischen Chemie noch herrschende einfache Anschauungsweise von Grund auf zu ändern und den Begriff der multiplen Funktionen einzuführen, der sich in der organischen Chemie so fruchtbar erwiesen hat. *Dz.*

Francis Mudie Spence, David Dick Spence, Arthur Shearer und Thomas John Ireland Craig in Manchester, Engl. Verfahren zur Herstellung von Alkalibichromat. [D. R.-P. Nr. 128194] [3]). — Das Gemisch einer Schmelze, die *Kalium-* (oder *Natrium-*) *chromat* und *Calciumchromat* in etwa gleichen mol. Mengen enthält, und W. wird mit CO_2 und NH_3 behandelt, bis alle Chromsäure in Lsg. gegangen und Ca als Carbonat ausgeschieden ist. Nach Entfernen der Niederschläge kocht man die Lsg., um NH_3 aus dem Ammoniumchromat auszutreiben, und erhält schließlich eine Lsg. von *Natrium-* (oder *Kalium-*) *bichromat*, die eingedampft wird. *Gthr.*

Peter Spence and Sons, Limited, in Manchester. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Natriumbichromat und Natriumbicarbonat. [D. R.-P. Nr. 133736] [4]). — Man behandelt eine *Natriumchromatlsg.* mit NH_3 und CO_2, bis die Hälfte des Na als *Natriumcarbonat* ausgefallen ist. Nach Entfernung desselben treibt man aus der Lsg. das NH_3 aus, wobei eine *Bichromatlsg.* entsteht, die konz. wird. *Gthr.*

W. Autenrieth. Über einige chromsaure und dichromsaure Salze [5]). — Bei der Einw. von $K_2Cr_2O_7$-Lsg. auf überschüssiges $AgNO_3$ entsteht ausschließlich *Silberchromat*, Ag_2CrO_4, sowohl in der Kälte als

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 719—733. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. 23, 469. — [4]) Daselbst, S. 1487. — [5]) Ber. 35, 2057—2064.

auch in der Siedehitze. Die Rk. verläuft nach $4AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2Ag_2CrO_4 + 2KNO_3 + 2HNO_3$. Fällt man überschüssiges $K_2Cr_2O_7$ mit $AgNO_3$, so besteht der mit großen Mengen kalten W. ausgewaschene Niederschlag auch aus Ag_2CrO_4. Wird er nur mit wenig W. gewaschen, so besteht er zum größten Teil aus $Ag_2Cr_2O_7$. Reines *Silberdichromat* in schön ausgebildeten, rhombischen Blättchen oder glänzenden, braunschwarzen, dem J ähnlichen Blättchen kann man darstellen durch Fällung bei Ggw. von HNO_3, durch direkte Fällung des $AgNO_3$ mit Chromsäurelsg., durch Behandlung des Ag_2CrO_4 mit HNO_3. Nähere Angaben werden auch über die *Analyse* des Ag_2CrO_4 und $Ag_2Cr_2O_7$ gemacht. Nach Jäger und Krüss[1]) wird $Ag_2Cr_2O_7$ durch sd. W. vollständig zers. Nach Vf. erfolgt die Zers. mit W. schon in der Kälte, wobei Ag_2CrO_4 in dunkelgrün gefärbten, rhombischen Kriställchen zurückbleibt. Ag_2CrO_4 existiert also in zwei Modifikationen, einer roten amorphen und einer grünschwarzen kristallinen. Annähernd reines *Baryumdichromat* wurde durch Einw. der berechneten Menge CrO_3 auf feuchtes $BaCrO_4$ erhalten; bräunlich gefärbte, feine Prismen, werden durch W. sofort in $BaCrO_4$ und CrO_3 zerlegt. Die Angaben von Preis und Rayman[2]) über die Darst. des *Bleidichromats* konnten nicht bestätigt werden. — Anhang: *Über Chromylchlorid.* Die Bildung von *Chromylchlorid* nach $CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$ erfolgt sowohl mit HCl-Gas als auch mit konz. (30- bis 35%iger) HCl; erst bei einer schwächeren HCl als 20 Proz. verläuft die Rk. nach $2CrO_3 + 12HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 6H_2O$. *Dz.*

Lyman F. Kebler. Eine rasche Methode zur Bestimmung des Wertes von Chromsäure und von löslichen Chromaten[3]). — Vf. empfiehlt die schon bekannte jodometrische Bestimmung der *Chromsäure*, bei welcher nach Zusatz von KJ und verd. H_2SO_4 das ausgeschiedene J mittels $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$ titriert wird. Die Untersuchung einiger Proben von CrO_3 des Handels ergab einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an $NaHSO_4$. *Dz.*

W. Herz. Zur Praxis von Chromat- und Manganatanalysen[4]). — Zur quantitativen *Bestimmung von Chromaten* empfiehlt Vf. die Reduktion zu Chromisalz mittels *Hydrazinsulfat* und Fällung mit NH_3. In derselben Weise läßt sich Hydrazinsulfat zur Reduktion von *Manganaten* verwenden. *Gold* und *Platin* werden aus ihren Lsgg. beim schwachen Erwärmen mit Hydrazinsulfat abgeschieden; diese Fällung ist wegen der häufig zu niedrigen Resultate nicht empfehlenswert. *Dz.*

A. Werner und J. Klien. Über Tetraquodiammin- und Diacidodiaquodiamminchromsalze[5]). — Zweck der Untersuchung war, die Ähnlichkeiten zwischen den Metallammoniaken und den Hydraten weiter zu verfolgen. In dem als Ausgangsprod. verwendeten Reineckeschen Salz, $[(NH_3)_2Cr(SCN)_4]NH_4$, sind alle vier Rhodanreste als Rhodanato- und nicht als Isorhodanatogruppen vorhanden. Das basische Bromid, $O[(H_2O)_4Cr(NH_3)_2]Br$, war das Ausgangsprod. für die im folgenden angegebenen Verbb. Die *Tetraquodiamminchromsalze* sind rotviolett

---

[1]) Ber. 22, 2050; JB. f. 1889, S. 486. — [2]) Ber. 13, 340; JB. f. 1880, S. 309. — [3]) J. Frankl. Inst. 153, 57—59. — [4]) Ber. 35, 949. — [5]) Daselbst, S. 277—291.

gefärbt; sie kristallisieren gut, ihre negativen Reste sind analytisch direkt nachweisbar. Die freie Base, $[(H_3N)_2Cr(OH_2)_4](OH)_3 + 1$ aq, entspricht im äußeren Habitus dem Chromhydroxyd. Von den beiden Hydraten des Chromchlorids, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ und $[Cl_2Cr(OH_2)_4]Cl + 2$ aq, lassen sich durch Substitution von 2 Moll. W. durch 2 Moll. NH_3 Verbb. ableiten, die in ihrem Verhalten vollständig den Hydraten, aber nur in sehr geringem Maße den Chromammoniaken entsprechen. Das Reineckesche Salz kann mit Br oder Cl oxydiert werden. Mit Br entsteht *Dibromodiaquodiamminchrombromid*, $\left[Br_2Cr{<}^{(OH_2)_2}_{(NH_3)_2}\right]Br$. Mit Cl entstehen dunkelgrüne Nadeln, die noch NH_4Cl enthalten. Die Oxydation des *α-Trirhodanatodiaquodiamminchrom* mit Br führte auch zu der obigen Br-Verb. *Basisches Tetraquodiamminchrombromid*, $\left[Cr{<}^{(OH_2)_4}_{(NH_3)_2}\right]^{O}_{Br}$, großkristallinisches, graulila gefärbtes Pulver. *Neutrales Tetraquodiamminchrombromid*, $[(H_3N)_2Cr(OH_2)_4]Br_3$, großkristallinische, blaurote Substanz, äußerst hygroskopisch, l. in W. und wäss. A., unl. in Ä. *Tetraquodiamminchromchlorid*, $[(H_3N)_2Cr(OH_2)_4]Cl_3$, blaurosa gefärbtes, kristallinisches Pulver, in A. wl. *Basisches Tetraquodiamminchromchlorid*, $\left[Cr{<}^{(NH_3)_2}_{(OH_2)_4}\right]^{O}_{Cl}$, hell rotviolettes, kristallinisches Pulver, unl. in W., A. und Ä. *Tetraquodiamminchromsulfat*, $[(H_3N)_2Cr(OH_2)_4]_2(SO_4)_3$, rötlich violette Blättchen, unl. in A. *Basisches Tetraquodiamminchromsulfat*, $\left[Cr{<}^{(NH_3)_2}_{(H_2O)_4}\right]^{SO_4}_{OH}$, blaßrote, glänzende, feine Nadeln, unl. in W., wird durch sd. W. zers., l. in Mineralsäuren, unl. in Essigsäure. *Tetraquodiamminchromhydrat*, $[(H_3N)_2Cr(OH_2)_4](OH)_3 + 1$ aq, schön kristallinisches, violettes Pulver von samtartigem Aussehen, unl. in W. *Dichlorodiaquodiamminchromchlorid*, $\left[Cl_2Cr{<}^{(NH_3)_2}_{(OH_2)_2}\right]Cl$, glänzendes, hellgrünes, blätterig kristallinisches Salz. *Dibromodiaquodiamminchrombromid*, $\left[Br_2Cr{<}^{(NH_3)_2}_{(H_2O)_2}\right]Br$, grünes, grobkristallinisches Pulver. *Dz.*

P. Pfeiffer. Tetraquodipyridinchromsalze. (Beitrag zur Chemie der Aquosalze. I[1]). — Werner und Klien[2]) haben Verbb. vom Typus $[(H_2O)_4Cr(NH_3)_2]X_3$ beschrieben. Vom Vf. wurden demselben Typus angehörige Verbb. dargestellt, die an Stelle von NH_3 Pyridin enthalten. Das Tetraquodipyridinchromchlorid, $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3 + 2H_2O$, entspricht in seinen Eigenschaften einem Übergangsglied zwischen den Hexaminsalzen, $[Cram_6]Cl_3$ und dem Chromchloridhydrat, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, insbesondere dem Wernerschen Körper $[Cr(NH_3)_2(OH_2)_4]Cl_3$. Bei 0° werden sämtliche Cl-Atome durch $AgNO_3$ gefällt. Durch doppelten Umsatz können andere Salze des komplexen Radikals, $[CrPy_2(OH_2)_4]$, dargestellt werden. Bei der Einw. von Basen entstehen in W. unl. basische Salze. Die *Tetraquodipyridinsalze* sind sämtlich rot gefärbt, geben mit W. stark sauer reagierende, rote Lsgg., die sich beim Erwärmen unter Abgabe von Pyridin grün färben. Nach der Formel

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 401—436. — [2]) Ber. 35, 277; vorstehendes Referat.

$X\left\{\begin{matrix}(OH_2)_2 \\ Py_2\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH_2X \\ OH_2X\end{matrix}$ erscheinen die *Tetraquosalze* als metallsubstituierte *Oxoniumkörper*. Die vom Vf. dargestellten OH-haltigen Körper können als *Pseudobasen* aufgefaßt werden, die aus den primär entstehenden wirklichen Basen durch Wasserabspaltung entstehen:

$$Cl\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_4\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH_2OH \\ OH_2OH\end{matrix} \longrightarrow Cl\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_4\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix} + 2\,H_2O$$

Die Salzbildung aus diesen Pseudobasen erfolgt wie bei den Ammoniumsalzen durch Säureanlagerung. — *Experimentelles.* Als Ausgangsprod. für sämtliche zu beschreibenden Salze diente das *Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorid*, $\left[\begin{matrix}Py_2 \\ Cr(OH_2)_2 \\ (OH)_2\end{matrix}\right]Cl$, von welchem drei Darstellungsmethoden beschrieben werden bei Verwendung von grünem $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4 \\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl + 2H_2O$ bzw. des Doppelsalzes $\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_3 \\ Cl_3\end{matrix}\right] + 2ClHPy$ bzw. von $CrCl_3Py_3$. Graugrüner, fein kristallinischer Körper. *Tetraquodipyridinchromchlorid:*

$$\left[Cr\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl_3 + 2\,H_2O = Cl\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_2\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH_2Cl \\ OH_2Cl\end{matrix} + 2\,H_2O$$

Durch Einw. von konz. HCl auf das Dihydroxylochlorid erhalten; bräunlichrote, blättchenförmige Kristalle, von oft rhombischer Umgrenzung, die in dünnen Schichten undurchsichtig sind, ll. in W., absolutem Äthyl- und Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Eisessig, Essigester. Das Verhalten der wäss. Lsg. gegen Säuren, Basen und verschiedene Salze wird näher beschrieben. *Hydroxylotriaquodipyridinchromchlorid:*

$$\left[\begin{matrix}Py_2 \\ Cr(OH_2)_3 \\ OH\end{matrix}\right]Cl_2 = Cl\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_2\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH \\ OH_2Cl\end{matrix}$$

entsteht durch längeres Liegen des normalen Chlorids an der Luft oder neben NaOH; weißlich grauviolettes Pulver, in Säuren mit roter Farbe l. *Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorid:*

$$\left[\begin{matrix}Py_2 \\ Cr(OH_2)_2 \\ (OH)_2\end{matrix}\right]Cl = Cl\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_2\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}.$$

Darst. des Prod. siehe oben; bildet das Ausgangsprod. für die anderen Pyridinsalze; unl. in A., Ä., Chlf. usw., gegen höhere Temperatur sehr unbeständig. *Tetraquodipyridinchrombromid:*

$$\left[Cr\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_4\end{matrix}\right]Br_3 + 2\,H_2O = Br\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_2\end{matrix}\right. > Cr < \begin{matrix}OH_2Br \\ OH_2Br\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Dicke, glänzende, durchsichtige, rote Kristalle, die fast schwarz erscheinen und von rhombischen Flächen begrenzt sind, oder, durch Umfällen gewonnen, kleine, rote, glänzende Blättchen bzw. flache Nadeln von unregelmäßiger Gestalt; ll. in W., absolutem A. und Methylalkohol, unl. in Ä. *Dihydroxylodiaquodipyridinchrombromid:*

$$\left[\begin{matrix}Py_2 \\ Cr(OH_2)_2 \\ (OH)_2\end{matrix}\right]Br = Br\left\{\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_2\end{matrix}\right. Cr < \begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}$$

weniger grünstichig als der analoge Chlorkörper. *Saures Tetraquodipyridinchromsulfat*, $\left[Cr\begin{matrix}Py_2 \\ (OH_2)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}SO_4 \\ SO_4H\end{matrix} + 2H_2O$, wird aus dem Dihydr-

oxylochlorid und konz. H_2SO_4 dargestellt; rote, flache Nadeln, ll. in W., unl. in absolutem A. und Ä. Bei vorsichtigem Erhitzen färbt sich die Verb. zunächst violett und dann grün. *Tetraquodipyridinchromsulfat*, $\left[Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{Py_2}{(OH_2)_4}\right]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, durch Einw. von absolutem A. auf das saure Sulfat dargestellt; violette Kristalle, unl. in absolutem A. und Ä., ll. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. *Hydroxylotriaquodipyridinchromsulfat*, $\left[\begin{matrix} Py_2 \\ Cr(OH_2)_3 \\ OH \end{matrix}\right]SO_4$, wurde durch Fällung einer Lsg. von saurem Sulfat mit Pyridin erhalten; weißlich graublaue, fein kristallinische Masse, l. in viel W. mit schwach grüner Farbe, in Mineralsäuren mit roter Farbe. *Tetraquodipyridinchrom-chromicyanid*, $\left[Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{Py_2}{(OH_2)_4}\right][Cr(CN)_6] + 2H_2O$, wurde durch Einw. von Chromicyankalium auf die mit HCl angesäuerte Lsg. des normalen Chlorids dargestellt; rote Blättchen, in W. anscheinend unl. *Dz.*

Molybdän. Wolfram. Uran.

A. Stavenhagen und E. Schuchard. Zur Kenntnis des Wolframs, Molybdäns, Urans und Titans [1]). — Das mit A. zu einem dicken Brei angerührte Gemisch von pulverisiertem *Metalloxyd und Aluminium* wurde feucht in die Tiegel gebracht, durch Einpressen von Metallstäben wurden Kanäle in der Masse hergestellt, die das Austrocknen erleichterten und als Zündkanäle dienten. Die Zündung erfolgt nach Goldschmidt oder elektrisch oder durch rauchloses Pulver. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Metalloxyd wurde kein Al-freies Metall erhalten. Bei Metallen mit niedrigem Smp. und geringer spec. Wärme wie Pb, Bi, Zn, Hg trat bei der Zündung unter heftiger Detonation Explosion ein, die sich durch Zusatz von Flußspat vermeiden ließ. Folgende *Legierungen* wurden hergestellt: WCo, WMo.MoU, MoFe, MoSb.UFe, UCo, UMn.TiFe, TiCo, TiCu, PbW, PbMo, FeBa.CrCoWMo, TiWMo, MoUCrTi, FeMnU. Das *Titan* konnte für sich allein nicht erhalten werden. Die Temperatur bei den Reduktionen konnte dadurch erhöht werden, daß das Reduktionsgemisch entweder in weißglühende Chamottetiegel eingebracht oder in einem Knallgasofen bis zur Selbstentzündung erhitzt wurde. Die entstehenden *Schlacken* wurden auf ihr Verhalten gegen *Kathodenstrahlen* untersucht. Gewisse in der Schlacke vorhandene Metalle bewirkten ein charakteristisches Leuchten. So erteilt *Blei* der Schlacke ein blaues, *Eisen* und *Mangan* ein grünes, *Chrom* ein rotes, *Uran* ein gelb- bis braungrünes, *Wolfram* ein violettes Leuchten. *Dz.*

G. Bailhache. Über die Mehrzahl der blauen Molybdänoxyde [2]). — Darüber wurde bereits berichtet [3]). *Dz.*

[1]) Ber. 35, 909—911; vgl. daselbst 32, 1513, 3064, 3065; JB. f. 1899, S. 720, 722, 736. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 101—104. — [3]) Compt. rend. 133, 1210; JB. f. 1901, S. 484.

Marcel Guichard. Bemerkungen über die Molybdänoxyde [1]). — Nach den Arbeiten von Klason [2]) und Bailhache [3]) müßte man annehmen, daß 5 blaue *Molybdänoxyde* von verschiedener Zus. existieren. Die geringen Unterschiede in der Zus. derselben führt der Vf. auf eine geringe Verunreinigung durch MoO_3 zurück und ist der Ansicht, daß alle neu beschriebenen blauen Oxyde mit dem von ihm dargestellten Prod. identisch sind, bzw. Mischungen dieses Prod. mit MoO_3 darstellen. *Dz.*

C. Friedheim und M. K. Hoffmann. Zur Analyse der niederen Molybdänoxyde und des metallischen Molybdäns [4]). — Zu den Versuchen wurde in W. unl. *Molybdändioxyd* verwendet, dessen Darst. in der Weise erfolgte, daß nach erfolgter Reduktion im H-Strom durch Erhitzen des Prod. im trockenen HCl-Strom zur dunklen Rotglut und durch nachfolgendes Abkühlen im CO_2-Strom noch vorhandenes MoO_3 vollständig red. wird. — *Maßanalytische Methoden.* Die Substanz wird mit 10 %iger reiner Ferriammoniumsulfatlsg. und verd. H_2SO_4 zum Kochen erhitzt. Das nach der Rk. $Fe_2(SO_4)_3 + MoO_2 + H_2O = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + MoO_3$ gebildete $FeSO_4$ wird nun durch Titration mit $KMnO_4$ ermittelt. Für die Untersuchung einer Verb., die wasserl. niedere Oxyde des Mo enthält, kann man die Substanz mit überschüssiger, titrierter, mit H_2SO_4 angesäuerter $KMnO_4$-Lsg. versetzen und das überschüssige $KMnO_4$ mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure zurücktitrieren. Die erstangegebene Methode läßt sich auch zur Oxydation von metallischem Mo benutzen. — *Indirekte gewichtsanalytische Methode.* Die Substanz wird mit einer sehr verd. Ag_2SO_4-Lsg. auf dem sd. Wasserbade 1 Stde. erwärmt, 12 Stdn. unter Luftabschluß stehen gelassen, das ausgeschiedene Ag abfiltriert und mit ganz schwach ammoniakalischer 10 %iger NH_4NO_3-Lsg. gewaschen. Man löst das Ag mit verd. HNO_3 und fällt nun entweder mit HCl oder titriert mit NH_4SCN. *Dz.*

James Brakes. Die volumetrische Bestimmung von Molybdän im Molybdänstahl und im Ferromolybdän [5]). — Vf. hat die Methode von Kopp in folgender Weise modifiziert: 5 g Substanz werden in Königswasser gelöst, die Lsg. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit HCl und verd. H_2SO_4 (1:1) aufgenommen und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Man löst in w. W., füllt auf 1 Liter auf unter Zusatz von 100 ccm NH_3 (D. = 0,9), filtriert, bringt 500 ccm des Filtrats in einen Cylinder von 800 ccm Inhalt, säuert mit 40 ccm H_2SO_4 (D. = 1,6) an, läßt die Fl. durch einen Reduktor fließen und titriert mit $KMnO_4$. *Dz.*

F. A. Gooch und O. S. Pulman jr. Die Bestimmung der Molybdänsäure nach ihrer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure [6]). — 0,3 bis 0,5 g Molybdat werden zwecks *Bestimmung der Molybdänsäure* mit 20 ccm HCl (D. = 1,20) und 0,2 bis 0,6 g KJ in einen 150 ccm-Kolben gebracht, der durch ein in den Hals hineingehängtes Kugelrohr lose verschlossen ist. Die Lsg. wird gekocht, bis das ursprüngliche Vol. von 40 bis 60 ccm genau 25 ccm beträgt, nun auf 125 ccm verd., ab-

---

[1]) Compt. rend. **134**, 173—174; Bull. soc. chim. [3] **27**, 358—360. — [2]) Ber. **34**, 148, 159; JB. f. 1901, S. 485, 486. — [3]) Compt. rend. **133**, 1210; JB. f. 1901, S. 484. — [4]) Ber. **35**, 791—795. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **21**, 832; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 479. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **29**, 353—358; Sill. Amer. J. [4] **12**, 449—452.

gekühlt und in eine Drechselsche Waschflasche gebracht, an deren Einlaßrohr ein Hahntrichter, an deren Auslaßrohr eine Will-Varrentrappsche mit KJ-Lsg. beschickte Kugelröhre angeschmolzen ist. Hierauf werden zur Reaktionsfl. 0,5 g $MnSO_4$ und solange $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$-Lsg. zugegeben, bis die charakteristische Farbe auftritt. Nunmehr wird titrierte As_2O_3-Lsg. im Überschuß hinzugefügt, um Jod, Jodsäure, $KMnO_4$ und die höheren Mn-Oxyde zu reduzieren. Nach Zusatz von 3 g Weinsäure und Neutralisation der Lsg. durch $KHCO_3$ wird die überschüssige As_2O_3-Lsg. mit Jod zurücktitriert. Die Genauigkeit der Analysenergebnisse ist befriedigend. *Dz.*

P. Kasanetzky. Fluormolybdänverbindungen [1]. — Bei der Einw. von 4 Moll. H_2O_2 auf 1 Mol. des von Piccini erhaltenen Salzes $MoO_2F_2 . 2KF . H_2O$, erhielt Vf. mikroskopische Kristalle des rhombischen Systems der Zus. $MoO_5 . 2KF . H_2O$. Es sind also 2 F-Atome durch 2 O-Atome, den Superoxydrest –O–O–, ersetzt worden nach der Rk.:

$$O{=}Mo\left\langle\begin{matrix}F\\F\\O\\|\\O\end{matrix}\right. . 2KF . H_2O = O{=}Mo\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\\O\\|\\O\end{matrix}\right. . 2KF . H_2O.$$

Wird die Einw. von H_2O_2 auf dieses Salz, in dem das Verhältnis K : F = 1 : 1 ist, fortgesetzt, so findet eine allmähliche Verdrängung von F statt. So beschreibt Vf. eine Verb., in der K : F = 2,75 : 1, und dann eine weitere, in der K : F = 3,7 : 1 ist. Es liegt also das Streben vor, bei Einw. von H_2O_2 in das K-Salz der Übermolybdänsäure

$$\begin{matrix}K{-}O{-}O\\K{-}O{-}O\end{matrix}{>}Mo{=}O\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. + H_2O,$$

überzugehen. Aus diesen Versuchen geht ferner hervor, daß das KF an die höheren Mo-Oxyde anders gebunden ist, als es sonst in Doppelsalzen der Fall zu sein pflegt. *Lw.*

Bailhache. Über die Oxalomolybdite [2]. — Das Ausgangsmaterial für die Darst. der komplexen *Oxalomolybdite* bildet das früher [3] dargestellte Mo-Sulfat, $Mo_2O_5 . 2SO_3$. Das Sulfat wird in W. gelöst, für jedes Mol. Sulfat 2 Moll. Oxalsäure zugesetzt und aus der kochenden Fl. die SO_4' mittels der berechneten Menge $Ba(OH)_2$ gefällt. Das Filtrat versetzt man mit 1 Mol. K_2CO_3 und konz. im CO_2-Strom. Beim Abkühlen scheiden sich rote Kristalle des *Kaliumoxalomolybdits* aus, welches nach dem Trocknen im Vakuum orangegelb wird und dann die Zus. $MoO(OH)_3C_2O_3(OH)K$ hat. Aus der wäss. Lsg. dieses Molybdits fällen KOH, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_4Cl, Na_2SO_4, Na-Acetat einen braunen Niederschlag, bestehend aus einem Gemisch von hydratisiertem MoO_2 und $2MoO(OH)_3$. Wird das K-Oxalomolybdit mit NH_4Cl in W. gelöst und die Fl. mit HCl gesättigt, so fällt ein grasgrünes *Doppelchlorid* aus von der Formel $MoOCl_3 . 2NH_4Cl$. Bei der Einw. von verd. HNO_3 auf das Molybdit entsteht das Oxalomolydat nach: $2[MoO(OH)_3C_2O_3(OH)K + O = 2[MoO_3C_2O_4HKH_2O] + H_2O$. Erst bei 115° gibt das Molybdit

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 383—387. — [2] Compt. rend. **135**, 862—865, 1084. — [3] Daselbst **132**, 475; JB. f. 1901, S. 488.

sein W. ab, bei höherer Temperatur zers. es sich nach: $2[MoO(OH)_3C_2O_3(OH)K] = MoO_2 + MoO_4K_2 + 2CO + 2CO_2 + 4H_2O$. *Ammoniumoxalomolybdit* entsteht in ähnlicher Weise wie die K-Verb.; das nach dem Trocknen im Exsiccator gelb gefärbte Prod. hat die Formel $MoO(OH)_3(C_2O_3)(OH)NH_4$. Es zeigt die gleichen Rkk. wie das K-Salz, nur bei der Zers. in der Hitze, die unter Lichterscheinung erfolgt, hinterbleibt ein Mo_2O_3 mit einem größeren N-Gehalt. *Baryumoxalomolybdit*, $[(MoO)_2(OH)_6(C_2O_4)_2H_2Ba.H_2O]$, entsteht durch doppelte Umsetzung der K- oder NH_4-Verb. mit $BaCl_2$; granatrote, in W. wl. Verb. *Dz.*

E. T. Allen und V. H. Gottschalk. Untersuchungen über die Wolframoxyde[1]). — Die Reduktion von *Wolframtrioxyd* geht weit schwerer vor sich, als diejenige von MoO_3 oder CrO_3. Durch Traubenzucker, metallisches Al oder Hydroxylamin in alkalischer Lsg., ferner durch Oxalsäure oder A. in w. konz. HCl-Lsg. und durch Erhitzen mit konz. SO_2-Lsg. im Einschlußrohr auf 200° wird WO_3 nicht red. Bei der Einw. von *Hydroxylaminchlorhydrat* auf eine Natriumwolframatlsg. entsteht ein weißes, beim Trocknen schwach gelb werdendes *Salz* der Zus. $4NH_2OH.3WO_3.3H_2O$; ziemlich l. in W., zers. sich heftig beim Erhitzen. Leicht gelingt die Reduktion der WO_3 beim Erhitzen mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. auf dem Wasserbade oder mit rauchender HJ auf 200°. Hierbei entsteht ein indigoblaues *Hydroxyd*, $W_5O_{15}.H_2O$, unl. in HCl, l. in w. kaustischen Alkalien unter H-Entw., leicht oxydierbar. Die Verb. kann als Muttersubstanz der einen von Hallopeau[2]) beschriebenen Reihe von Wolframbronzen der allgemeineren Zus. $W_5O_{14}.M_2O$ (M=Na, K, Li oder $^1/_2$ Ba) angesehen werden. Die Anwendung von $SnCl_2$ empfiehlt sich auch beim *Nachweis von Wolfram* an Stelle von Sn und Säure, da in letzterem Falle das primär auftretende blaue Hydroxyd leicht bis zum Metall red. werden kann, also kleine Mengen W übersehen werden können. — Bei der Einw. von konz. wäss. NH_3 auf das blaue Hydroxyd, $W_5O_{14}.H_2O$, geht ein Teil des W als NH_4-Salz in Lsg. unter Bildung eines braunen *Hydroxyds* der Zus. $W_3O_8.H_2O$, welches nach dem Trocknen ein purpurnes, bronzefarbig schimmerndes Pulver bildet. Die Verb. bildet die Muttersubstanz der W-Verbb. $W_3O_8.M_2O$ (M=Na oder K) von Hallopeau. Die Reduktion des WO_3 erfolgt nach: $5WO_3 + 2H = W_5O_{15}H_2$, die Einw. von NH_3 auf letztere Verb. nach: $W_5O_{15}H_2 + 4NH_4.OH = 2(NH_4)_2WO_4 + W_3O_9H_2 + 2H_2O$. *Dz.*

Nicola Pappadà. Über die Existenz der kolloidalen Wolframsäure. Reaktion der Salzsäure und des Natriumwolframats[3]). — Vf. studierte die Einw. von HCl auf *Natriumwolframat* und stellte fest, daß die weiße, *kolloidale*, gelatinöse *Wolframsäure* ein wahres Kolloid ist, und daß ihre nach Grahams Methode dargestellte Lsg. eine kolloidale Lsg. von Wolframsäure in nicht zers. Wolframat bildet. Zwecks Darst. von *Wolframsäure* versetzt Vf. eine Lsg. von Natriumwolframat mit HCl bis zur sauren Rk. Der weiße, bei 0 bis 5° ziemlich beständige Niederschlag wird bei Einhaltung dieser Temperatur und möglichster Abhaltung von Luft durch Dekantation gewaschen. Die reine Wolframsäure wird nun in einer konz. Lsg. von Oxalsäure gelöst und diese Lsg.

---

[1]) Amer. Chem. J. **27**, 328—340. — [2]) Ann. chim. phys. **19**, 106; JB. f. 1900, S. 456; f. 1898, S. 735. — [3]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 22—28.

dialysiert unter wiederholter Erneuerung des äußeren W. Nach 20 Tagen ist die innere Lsg. frei von Oxalsäure. Die erhaltene kolloidale Lsg. von reiner Wolframsäure kann im Vakuum über H_2SO_4 konz. werden. Es konnte so eine kolloidale Lsg. mit 1,25 Proz. WO_3 erhalten werden, welche den Gefrierpunkt von reinem W. nicht erniedrigte. *Dz.*

Thomas M. Taylor. Die Ammoniumwolframate[1]). — Man kennt zwei Klassen von *Ammoniumwolframaten*, die Para- und Metawolframate. Einleitend sind die Literaturangaben über die Löslichkeit dieser Verbb. in W. angegeben. Beim Eindampfen einer Lsg. von *Ammoniumparawolframat*, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} . 11 H_2O$ bei nicht zu hoher Temperatur fallen monokline Nadeln aus, bei Siedehitze flache Platten. Bei mikroskopischer Untersuchung im polarisierten Licht erwiesen sich die Nadeln als monokline Zwillinge von scheinbar orthorhombischem Habitus. Beim Umkristallisieren aus kochendem W. gehen die Nadeln in Platten über. Die „Paranadeln" haben die Zus. $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} . 11 H_2O$, die „Paraplatten" $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} . 5 H_2O$. Anscheinend verlieren die Nadeln in sd. W. 5 Moll. W. Für das *Ammoniummetawolframat* sind verschiedene Darstellungsmethoden bekannt. Durch 2 bis 3 tägiges Kochen der Lsg. des Parasalzes oder durch Erhitzen des Parasalzes auf 150° wurde von den Vff. das Metasalz in fast farblosen, durchsichtigen, tetragonalen Kristallen der Zus. $(NH_4)_2W_4O_{13} . 8 H_2O$ erhalten. Nach den Angaben von Scheibler[2]) wurde immer eine gummiartige Masse erhalten; durch Dialyse konnte aus dieser *kolloidales Ammoniumwolframat* von der Zus. $(NH_4)_2W_6O_{19} . 4$ oder $6 H_2O$ erhalten werden. Dieses bildet eine harte, gelbliche, glasähnliche Masse, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden, hat einen hohen Refraktionsindex und ist in jedem Verhältnis mit W. mischbar. Die Lsg. reagiert sauer und absorbiert begierig NH_3. Wird die Lsg. des kolloidalen Salzes mit $^1/_{10}$ n-NH_3 neutralisiert, so entsteht das Metasalz. Das Verhalten der „Paranadeln" beim Erhitzen und die Einw. von NH_3 auf die Para- und Meta-Verb. wurden näher studiert. In allen Ammoniumwolframaten ist die Gruppe $[2 NH_4OH . 4 WO_3]$ enthalten; es ist dies die Zus. des aus den Metasalzen durch Abspaltung von W. bei 100° erhaltenen Rückstandes. Vff. stellen die folgenden Formeln der Ammoniumwolframate auf: Ammonium-„Para" und „Meta"-Wolframate. „Paranadeln", $6 [NH_4OH . 2 WO_3] 4 [NH_4OH] . 6 H_2O$; (Bildungstemperatur unter 100°). „Paraplatten", $6 [NH_4OH . 2 WO_3] . 4 [NH_4OH]$ (100°). „Metasalz", $2 [NH_4OH . 2 WO_3] 7 [H_2O]$ (150°). „Kolloidales Salz", $2 [NH_4OH . 2 WO_3] 2 [WO_3] . 3$ oder $5 [H_2O]$ (220°). Ferner *Para-Ammoniumadditionsprodd.*:

Bildungstemperatur (in NH_3-Gas)	
100° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . [NH_4OH] . 4 [NH_3]$
110° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . [NH_4OH] . 5 [NH_3]$
120° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . [NH_4OH] . 5 [NH_3]$
130° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . [NH_4OH] . 6 [NH_3]$
140° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . [NH_4OH] . 6 [NH_3]$
150° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . [NH_4OH] . 5 [NH_3]$
160° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . 2 [NH_4OH] . 2 [NH_3]$
200° . . .	$6 [NH_4OH . 2 WO_3] . 2 [NH_4OH] . [NH_3]$
250° . . .	$4 [NH_4OH . 2 WO_3] . 4 [WO_3] . 4 [NH_3]$.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 629—643. — [2]) J. pr. Chem. **83**, 304 (1861).

Para-Ammoniumsubstitutionsalz (unter 100°), $6[NH_4OH . 2WO_3] . 4[NaOH] . 10[H_2O]$. Bei diesen Formeln wird die Annahme von „Kernen" und „Seitenketten" vorausgesetzt. *Dz.*

G. v. Knorre und E. Schäfer. Zur Kenntnis der Kaliumwolframbronze [1]). — In einer früheren Arbeit [2]) hatte v. Knorre festgestellt, daß es nur eine einzige Kaliumbronze gibt, während nach Hallopeau [3]) durch Reduktion von Kaliumparawolframat mit H eine Kaliumbronze von der Zus. $K_2O . WO_3 + WO_2 . WO_3 (K_2W_3O_9)$, durch Einw. von Sn eine Bronze von der Formel $K_2O . WO_3 + WO_2 . 3WO_3 (K_2W_5O_{15})$ entsteht. Nach den Untersuchungen der Vff. ist die angebliche Hallopeausche Bronze $K_5W_5O_{15}$ nichts weiter als das Kaliumoctowolframat; ebenso erscheint die Existenz von $K_2W_3O_9$ ausgeschlossen. Es ergibt sich daher in Übereinstimmung mit den früheren Angaben von v. Knorre, daß es nur eine *Kaliumwolframbronze* von der Formel $K_2W_4O_{12}$ gibt. *Dz.*

Edgar F. Smith und Franz F. Exner. Vanadicophosphorwolframsaures Ammonium [4]). — Bei den Atomgewichtsbestimmungen des W scheinen die großen Differenzen zwischen den Maximum- und Minimumwerten auf geringe Verunreinigungen der *Wolframsäure* zurückzuführen zu sein. Um diese Verunreinigungen festzustellen, untersuchten Vff. große Quantitäten von *Wolframit.* Das entsprechend zerkleinerte Material wurde mit Königswasser behandelt, die erhaltene hydratisierte Wolframsäure wurde filtriert, gewaschen und durch Einw. von NH_3 *Ammoniumparawolframat* hergestellt. Aus den hierbei resultierenden, dunkel gefärbten Mutterlaugen konnten schwarze, lange Oktaëder isoliert werden. Diese unterscheiden sich in mehrfacher Beziehung vom p- und m-wolframsauren Ammonium, indem die Lsg. der Kristalle mit $CaCO_3$ nicht gefällt wird, beim Kochen mit konz. HCl oder Königswasser keine WO_3 abscheidet und auch beim Kochen mit NH_3 unverändert bleibt. Bei der Analyse der Kristalle konnten zunächst NH_3, H_2O, WO_3, sowie Spuren von Mn und Fe nachgewiesen werden. Wurden die Kristalle geglüht, gepulvert und im Porzellanschiffchen im HCl-Strom erhitzt, so kondensierte sich im Rohr eine grünlich blaue Fl. und in der wäss. Fl. der Vorlage konnte Vd nachgewiesen werden. Nach den Resultaten der durchgeführten Analyse hat die Verb. die Formel $(NH_4)_2O . V_2O_3 . P_2O_5 . WO_3 . xH_2O$ und bildet als *vanadicophosphorwolframsaures Ammonium* den Repräsentanten einer neuen Gruppe von Verbb. Wurde V_2O_3 mit NH_4-Phosphat und -Wolframat erhitzt, so wurden schwarz gefärbte Lsgg. erhalten, aus welchen Oktaëder von ähnlicher Zus. abgeschieden werden konnten. Analog zusammengesetzte Verbb., wie Vanadophosphorwolframate, Vanadoarsenwolframate, Vanadicovanadatowolframate usw. werden von Allen Rogers näher beschrieben werden. *Dz.*

Carl Friedheim und William Hope Henderson. Über Silicovanadinwolframate [5]). — Zu der Darst. der *Silicovanadinwolframate* wurden Vff. durch die Untersuchung über Silicovanadinmolybdate von Friedheim und Castendyck [6]) veranlaßt. Dargestellt wurden die Verbb.

---

[1]) Ber. 35, 3407—3417. — [2]) J. pr. Chem. [2] 27, 49, 91; JB. f. 1883, S. 379. — [3]) Bull soc. chim. [3] 19, 746; 21, 267; Ann. chim. phys. [7] 19, 106; JB. f. 1898, S. 785; f. 1900, S. 456. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 573—578. — [5]) Ber. 35, 3242—3251. — [6]) Ber. 33, 1611; JB. f. 1900, S. 450.

durch Einw. von Silicowolframaten auf Vanadate. *Hexaammoniummonosiliciumdivanadinnonowolframat*, $(NH_4)_6 SiV_2W_9O_{37} + 24 H_2O$, D. = 3,396, aus W. unverändert umkristallisierbar, gleicht äußerlich dem *Hexaammoniummonosiliciumdivanadindekawolframat*, $(NH_4)_6SiV_2W_{10}O_{40} + 21 H_2O$, dunkelbraunrote, oktaëdrische, anscheinend reguläre Kristalle, welche bei langsamer Bildung eine Kantenlänge von mehreren cm erreichen können. $D.^{20}$ = 3,428. — *Dekaverbb.* (Verhältnis $SiO_2:WO_3$ = 1:10). *Natriumverb.*, $Na_6SiV_2W_{10}O_{40} + 29 H_2O$, rotbraune Kristalle, $D.^{20}$ = 3,344. *Kaliumverb.*, $K_6SiV_2W_{10}O_{40} + 22 H_2O$, braunrote Oktaëder, $D.^{20}$ = 3,664. *Baryumverb.*, $Ba_3SiV_2W_{10}O_{40} + 28 H_2O$, rot gefärbte Kristalle, $D.^{20}$ = 3,66. *Kaliumammoniumverb.*, $(NH_4)K_5SiV_2W_{10}O_{40} + 23 H_2O$, ähnlich der NH_4-Verb. *Ammoniumkaliumbaryumverb.*, $(NH_4)_2K_2BaSiV_2W_{10}O_{40} + 25 H_2O$, prachtvolle, in mehreren Kombinationen des Oktaëders mit den anderen holoëdrischen, regulären Formen ausgebildete Kristalle. — *Nonoverbb.*, ($SiO_2:WO_3$ = 1:9). *Kaliumverbb.*, $7 K_2O . 2 SiO_2 . 3 V_2O_5 . 18 WO_3 + 42 H_2O$, karminrote, monokline Kristalle, gehen beim Umkristallisieren aus W. in $6 K_2O . SiO_2 . 3 V_2O_5 . 18 WO_3 + 31 H_2O$ über; ebenfalls karminrot, monoklin. *Baryumverbb.*, $7 BaO . 2 SiO_2 . 2 V_2O_5 . 9 WO_3 + 83 H_2O$, und $6 BaO . 2 SiO_2 . 2 V_2O_5 . 9 WO_3 + 50 H_2O$, beide sind rotbraun gefärbt, in W. schwer l., rhombisch. — Zum Schlusse wird die Natur der Silicovanadinwolframate besprochen. Sie stehen zu den Silicomolybdaten und -wolframaten, zu den sauren Molybdaten und Wolframaten in naher Beziehung, während zu Mo- und W-Vanadaten eine solche nicht erkennbar ist. Das Verhalten der Verbb. zu Säuren, Basen und verschiedenen Salzen ist angegeben [1]). *Dz.*

L. Pissarjewsky. Einige Worte über Überwolfram-, Überuran- und Übervanadinsäure [2]). — Vf. gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Außer der Überwolframsäure von der Formel $WO_2(OH)(O_2H)$ existiert noch eine Überwolframsäure der Formel $WO_2(O_2H)_2$, bei niedriger Temperatur wahrscheinlich auch eine Überwolframsäure $WO(O_2H)_4$. In der ersten ist das Verhältnis von *W* zum aktiven *O* = 1 : 1, in der zweiten = 1 : 2, in der dritten = 1 : 4. 2. Die Überwolframsäure zerfällt in der Lsg. unter H_2O_2-Abspaltung, wobei in Ggw. von einem großen Überschuß von freiem H_2O_2 die Rk. nach der Gleichung vor sich geht: $WO_2(O_2H)_2 + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)(O_2H) + H_2O_2$. Bei einem geringeren H_2O_2-Gehalt beginnt wahrscheinlich auch die $WO_2(OH)(O_2H)_2$ zu zerfallen nach der Gleichung: $WO_2(OH)(O_2H) + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)_2 + H_2O_2$. 3. Die Salze der Überuransäure der Zus. $(Na_2O_2)UO_4$ zerfallen in wäss. Lsg., wobei in der Lsg. sich freies H_2O_2 bildet. 4. Beim Auflösen von V_2O_5 in einer H_2O_2-Lsg. bildet sich Übervanadinsäure der Formel HVO_4, welche eine verhältnismäßig sehr starke Säure ist. 5. Die Übersäuren, welche bei Einw. von H_2SO_4 H_2O_2 freiwerden lassen, kann man als Salze des H_2O_2 betrachten, $VO_2(O_2H)$-Übervanadinsäure, $WO_2(OH)(O_2H)$, $WO_2(O_2H)_2$-Überwolframsäure, $MoO_2(OH)(O_2H)$, $MoO_2(O_2H)_2$-Übermolybdänsäure, $UO_2(OH)(O_2H)$-Überuransäure, in denen ein H durch die Radikale VO_2-, $UO_2(OH)$- usw. ersetzt ist. *Lw.*

---

[1]) Vgl. auch Henderson, Dissert., Bern, 1902. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 474—483.

F. Janda. Über das Uranpecherz von Sankt Joachimsthal und über die Uranprobe [1]). — Einleitend wird die geschichtliche Entw. der Gewinnung des *Uranpecherzes* und der *Uranfarben*, anschließend das Vorkommen, die Zus., die Eigenschaften des Erzes besprochen. Das Erz ist scheinbar amorph, bildet aber auch kristallinisch-körnige Aggregate, ja selbst deutliche Oktaëder. D. 4,8 bis 7,3, Härte 3 bis 6,75. Bei der in Joachimsthal üblichen Probiermethode wird das Erz mit HNO_3 aufgeschlossen, das U als orangefarbenes, saures uransaures Na (Na_2O, $2\,UO_3 + 6\,aq$) ausgefällt und später als reines Natriumuranat gewogen. Zum Schlusse wird die *Verwendung der Uranverbb.* in der Glasfabrikation, Porzellan- und Glasmalerei, Chamottewarenindustrie besprochen. Dem Stahl erteilt ein geringer U-Zusatz größere Härte und Elastizität. Das stickstofffreie Urancarbid dient zur Herstellung von Pyrometern. *Dz.*

Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold. Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans [2]). — In der Einleitung werden die älteren Bestimmungen des Atomgewichts vom Uran besprochen. Die von Aloy [3]) angewendete Methode zur Darst. des grünen Oxyds aus reinem Uranylnitrat wurde auch von den Vff. durchgeführt und auf die dabei beobachteten möglichen Fehlerquellen hingewiesen. Von den vier bekannten Chloriden des U kann keines in zweifellos reinem Zustande hergestellt werden, indem sehr wahrscheinlich jedes der Chloride größere oder geringere Quantitäten eines höheren oder niedrigeren Chlorids enthält. Die Darst. und die Analyse des *Uranobromids*, UBr_4, bietet große Schwierigkeiten, ebenso die Darst. des *Uranylbromids*. Das von Ditte [4]) dargestellte und beschriebene *Uranyljodat* ist nicht wasserfrei, sondern enthält 1 Mol. H_2O, entsprechend der Zus. $UO_2(JO_3)_2 . H_2O$. Bei den Analysen ergaben sich Unsicherheiten, weshalb diese nicht zur Bestimmung des Atomgewichts verwendet wurden. Außer dem glänzend gelben, wl. Jodat wurden auch ein blaßgelbes, löslicheres höheres Hydrat und Doppeljodate von Na und K dargestellt. Auch das *Uranoxalat*, $UO_2C_2O_4 . 3\,H_2O$, eignete sich für die Atomgewichtsbestimmung nicht. Am besten eignete sich schließlich noch das *Uranobromid*, dessen Reindarst. in dem verwendeten, näher beschriebenen App. eingehend besprochen wird. Die noch nicht bekannte $D._4^{21}$ der Verb. ist 4,838. Die angewendeten Analysenmethoden, sowie die Reinigung der Ausgangsmaterialien werden beschrieben. Speziell wird auch die Frage diskutiert, welchen Einfluß das Vorhandensein von radioaktiver Substanz auf den Atomgewichtswert ausüben könnte. Außer der Darst. des reinen *Uranylnitrats* aus dem Acetat wird die Reindarst. der *Zuckerkohle* (5 g derselben hinterließen nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom keinen sichtbaren oder wägbaren Rückstand), des *Broms*, *Silbers* und *Wasserstoffsuperoxyds* beschrieben. Das *Atomgewicht des Urans* ergab sich als Mittelwert von 6 Bestimmungen zu 238,53. Diese Zahl weicht von dem von Zimmermann [5]) ermittelten Werte um mehr

---

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **50**, 283—288; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 150. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 235—270; Chem. News **85**, 177—178, 186—188, 201, 207—209, 222—224, 229—230, 249. — [3]) Compt. rend. **132**, 551; JB. f. 1901, S. 491. — [4]) Ann. chim. phys. [6] **21**, 158; JB. f. 1890, S. 452. — [5]) Ann. Chem. **232**, 273; JB. f. 1886, S. 436.

als eine Einheit, bzw. um 0,45 Proz. ab. Zum größten Teile ist diese Abweichung wahrscheinlich auf die Fehlerquellen der Zimmermannschen Methode, besonders auf die Schwierigkeit, das niedere Oxyd vollständig wieder zu oxydieren, zurückzuführen. Der ermittelte Wert von 238,53 erscheint daher nicht unwahrscheinlich; er bezieht sich auf O = 16,000, Br = 79,955. *Dz.*

J. Aloy. Über das Atomgewicht des Urans. Antwort an G. Hinrichs[1]). — Vf. wendet sich gegen die von G. Hinrichs in einer Arbeit über die Atomgewichte und die Einheit der Materie geübte Kritik der Abhandlung des Vfs. über das *Atomgewicht des Urans.* Hinrichs hat als Basis seiner Kritik nicht die ausführliche Arbeit[2]) benutzt, sondern nur eine kurze Notiz[3]). *Dz.*

J. Aloy. Über eine Farbenreaktion der Uransalze und des Wasserstoffsuperoxyds[4]). — Wird eine *Uranverb.* mit H_2O_2 und festem K_2CO_3 oder einer konz. Lsg. desselben versetzt, so erhält man eine schön rotgefärbte Lsg. Diese Rk. ist allgemein anwendbar. Mit $KHCO_3$ erhält man eine gelbe Lsg., die beim Erwärmen rot wird. Um die Empfindlichkeit der Rk. zu vergrößern, fügt man zu der roten Lsg. das 2 bis 3 fache an A. zu und erhält einen roten, sich rasch absetzenden Niederschlag. Die Rk. eignet sich auch zum *Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd.* Die Rk. verläuft in zwei Phasen; in der ersten wird durch den Einfluß von H_2O_2 Peruranhydrat gebildet, in der zweiten wird dieses Hydrat durch Alkalicarbonat zers. Die sich abscheidenden, roten, an den Glaswandungen fest anhaftenden Niederschläge sind sehr unbeständig und verlieren bei gewöhnlicher Temperatur rasch einen Teil ihres O. Sie sind l. in W., unl. in A. und Ä. Nicht durch Fällung mit A., wohl aber durch Behandlung mit Methylalkohol lassen sich anscheinend kristallinische *Uranperoxydverbb.* darstellen. *Dz.*

W. Oechsner de Coninck. Einige Beobachtungen über das Uranooxyd[5]). — Während *Uranylchlorid,* UO_2Cl_2, beim Erhitzen an der Luft in das grüne Oxyd U_3O_8 übergeht, zeigt *Uranylbromid*, UO_2Br_2, ein anderes Verhalten. Es verliert beim Erhitzen das gesamte Br, und es hinterbleibt eine ziegelrote, bei hoher Temperatur beständige Masse. Wird diese im H-Strom erhitzt, so wird sie allmählich schwarz, wobei nur geringe Mengen O in Form von W. weggehen. Die Abspaltung des Br beim Calcinieren des UO_2Br_2 erfolgt in so glatter Weise, daß man diese Rk. zur Bestimmung des Mol.-Gew. des *Uranoxyds*, wie auch des Atomgewichts des *Broms* verwenden könnte. *Dz.*

W. Oechsner de Coninck. Beitrag zur Kenntnis des Uranylbromids[6]). — Das *Uranylbromid* ist chamoisfarbig, gibt bei gewöhnlicher Temperatur etwas Br ab, verwandelt sich in feuchter Luft in eine gelbe Masse unter Abspaltung von HBr und Bildung eines hellgelb oder orange gefärbten Hydrats. Es löst sich leicht in W., die gelbe Lsg. zers. sich im zerstreuten Licht unter Abscheidung von Uranoxyd. Beim Erhitzen an der Luft verliert es Br und etwas HBr und es hinterbleibt

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 260—261. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 24, 112; JB. f. 1901, S. 491. — [3]) Compt. rend. 132, 551; JB. f. 1901, S. 491. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 27, 734—735. — [5]) Compt. rend. 135, 900—901. — [6]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 1025—1028.

eine feste, gelbe Masse, die später braunrot und schließlich ziegelrot wird; der Rückstand besteht aus einer Modifikation von UO_2. Die wäss. Lsg. von UO_2Br_2 gibt mit NH_3, Methylamin, Äthylamin gelbe, flockige Niederschläge; die mit KOH, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ entstehenden Niederschläge lösen sich zum Teil im überschüssigen Fällungsmittel. Ferner wird das Verhalten gegen Baryt- und Kalkwasser, Na-Phosphat, $(NH_4)_2S$, H_2S, KCN, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $Co(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ beschrieben. *Dz.*

W. Oechsner de Coninck. Neuer Beitrag zur Kenntnis des Uranisulfats und Uranosulfats[1]. — *Uranisulfat* löst sich bei 16,7° in 37,9 Tln. 85%igen A., bei 12,8° in 3,4 Tln. konz. HCl, bei 12,9° in 5,9 Tln. HBr, bei 12,3° in 10,8 Tln. konz. HNO_3, bei 12,7° in 4,3 Tln. konz. H_2SO_4 (D. = 1,138), bei 15,4° in 5,6 Tln. Königswasser (aus gleichen Teilen HCl und HNO_3), bei 15,3° in 3,7 Tln. Selensäure (D. = 1,4). In sehr konz. Ameisen- und Essigsäure ist es kaum l. — *Uranosulfat* löst sich bei 11,3° in 4,3 Tln. W.; aus dieser Lsg. fällt nach 30 Stdn. eine geringe Menge basisches Salz aus. Bei 9,7° löst sich das Uranosulfat in 5,74 Tln. konz. HCl, bei 11,2° in 5,4 Tln. HNO_3 (verd. mit 4 Tln. W.), bei 10,7° in 4,66 Tln. Selensäure (verd. mit 4 Tln. W.), bei 10,4° in 8 Tln. A. (von 94° verd. mit 4 Tln. W.). *Dz.*

W. Oechsner de Coninck. Studium des Uranisulfats und Uranosulfats[2]. — Bei der *Elektrolyse des Uranisulfats* wird die Lsg. oxydiert unter Abscheidung des gelben Hydrats $U_2O_3.2H_2O$; später scheidet sich ein olivengrüner Niederschlag, bestehend aus einem grünen Oxyd und etwas basischem Sulfat, und schließlich, wenn die Fl. erwärmt wird, das schwarze Oxyd U_4O_5 aus. Bei der *Einw. von violetten Strahlen auf das Uranisulfat* in wäss. alkoh. Lsg. entsteht erst ein violetter Niederschlag, der schießlich in schwarzes U_4O_5 übergeht. Im blauen Lichte tritt eine ähnliche Zers. ein. — Die *Elektrolyse des Uranosulfats* verläuft ähnlich wie die des Uranisulfats. *Uranosulfat* löst sich bei 10,9° in 6,42 Tln. H_2SO_4 (1 Tl. + 4 Tln. W.), bei 14,2° in 4,23 Tln. verd. HBr (1 : 4 Tln. W.), bei 14,4° in 4,3 Tln. verd. Essigsäure. *Dz.*

N. A. Orlow. Über das Hydrat von Uranoxydulsulfat mit 8 Molekülen H_2O[3]. — Vf. stellt fest, daß er bei der Abfassung seiner Notiz über die Salze des 4 wertigen *U* (vgl. vorstehendes Referat) die Arbeit von Kohlschütter[4] nicht gekannt hat, der schon das Salz $U(C_2O_4)_2 . 2K_2C_2O_4 . 6H_2O$ beschrieben hat. Vf. meint aber, daß die Annahme von Kohlschütter, daß in dieser Verb. das Salz einer besonderen komplexen Säure, der Uranoxalsäure, vorliegt, nicht genügend begründet sei. Der Umstand, daß die Lsgg. von $UK_4(C_2O_4)_4$ dichroitisch sind, kann nicht als Beweis für die besondere Struktur des Salzes gelten; denn, wie Vf. am $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ beweist, zeigen die Salze des Uranoxyduls Dichroismus. Am besten läßt sich das Salz $U(SO_4)_2 . 8H_2O$ bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lsg. von $UO_2 . SO_4$ im starken A. darstellen. Die Kristalle haben die Farbe der Ni-Salze, die größeren (aus verd. H_2SO_4) Kristalle besitzen eine dunkel samtgrüne Farbe. *Lw.*

---

[1] Belg. Acad. Bull. 1902, S. 94—97; vgl. auch JB. f. 1901, S. 493. — [2] Belg. Acad. Bull. 1902, S. 161—163. — [3] J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 381—383. — [4] Vgl. JB. f. 1901, S. 494.

N. A. Orlow. Zur Charakteristik der Verbindungen des vierwertigen Urans [1]. — Vf. beschreibt einige neue, gut kristallisierende Uranyloxydulsalze. Beim Fällen einer angesäuerten Lsg. von UCl_4 mit Oxalsäure setzt sich das Salz $U(C_2O_4)_2 . 6 H_2O$ ab, das bei 140° die Hälfte des Kristallwassers verliert. Am Tageslicht ist es fast farblos (schwach grünlich), bei Abendbeleuchtung hellgrün. Es muß dabei die Ggw. von NH_4-Salzen vermieden werden, da sich dann das von Rammelsberg beschriebene $U(C_2O_4)_2 \, 2(NH_4)_2C_2O_4$ bildet, und von *K*-Salzen, da sich dann das Salz $2 U(C_2O_4)_2K_2C_2O_4 . 8^1/_2 H_2O$ abscheidet, welches auch beim Fällen von UCl_4 oder $U(SO_4)_2$ mit saurem K-Oxalat als pulverförmiges Salz erhalten wird, das stark polychroitisch ist. Manchmal scheidet sich das Salz in olivengrünen Pyramiden ab. — Bei der Darst. von UCl_4 aus U_3O_4, das $Na_2U_2O_7$ enthält, gelang es Vf. einmal, zufällig ein Salz zu erhalten, dessen Zus. der Formel $UCl_4 . UO_2 . 2NaCl . 6H_2O$ ungefähr entspricht. Dabei beschreibt Vf. ein bequemes Verfahren, UCl_5 zu erhalten. *Lw.*

Zink. Cadmium.

Eug. Prost und Eug. Lecoq. Über das Rösten fluorhaltiger Zinkblenden [2]. — Bei der Darst. von H_2SO_4 sind *fluorhaltige Zinkblenden* von der Verhüttung ausgeschlossen; aber auch bei der Verarbeitung des Röstrückstandes gilt Fluor als nachteilig, da es die Muffeln stark angreift. Nach den Untersuchungen der Vff. geht beim Rösten der Blenden ein Teil des Fluors als SiF_4, ein anderer Teil anscheinend auch als HF fort. Mit reinem PbO, ZnO und Fe_2O_3 erhitzt, wird *Flußspat* nicht zers. *Dz.*

O. Sander. Über die beim Rösten silberhaltiger Zinkblenden eintretenden Verluste an Edelmetall [3]. — Beim Rösten silberhaltiger *Zinkblenden* in Etagenröstöfen treten Verluste an Edelmetall ein. Bei den Versuchen des Vfs. betrug dieser Verlust 10 bis 12 Proz. des gesamten *Silbers.* Die Verluste hängen in erster Linie von der im Röstofen herrschenden Temperatur ab und sind hauptsächlich auf Verflüchtigung des bei der Röstung gebildeten metallischen Ag zurückzuführen. Das in den Erzen enthaltene Ag_2S geht beim Röstprozeß in Ag_2SO_4 über, welches schließlich unter Abscheidung von Ag zers. wird. Ein Teil des Ag findet sich in den Staubkammern der Röstöfen. Auch ein kleiner Teil des *Bleies* wird verflüchtigt. *Dz.*

Carlo Casoretti und Francesco Bertani in Mailand. Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink. [D. R.-P. Nr. 129889] [4]. — Das wenn nötig geröstete Erz wird mit Reduktionsmitteln in Muffeln bis zur Destillationstemperatur des *Zn* erhitzt und erfährt dann eine weitere Erhitzung durch eine elektrische Heizvorrichtung, um eine rasche und ununterbrochene Dest. des Zn zu erzielen. Eine Ausführungsform des Verfahrens wird näher beschrieben. *Gthr.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 375—380. — [2]) Bull. de l'Association belge des Chimistes **16**, 99—104; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 162. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 353—354. — [4]) Patentbl. **23**, 800.

Chemische Fabrik Marienhütte in Langelsheim a. H. Verfahren zur Aufschließung von zink- und baryumhaltigen Bleischlacken. [D. R.-P. Nr. 133687[1]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 112018][2]). — Nach dem Hauptpatent[2]) wird die *Bleischlacke* mit $CaCl_2$ oxydierend geschmolzen und *$BaCl_2$* ausgelaugt. Der mit H_2SO_4 behandelte und mit $CaCl_2$ schwach geglühte Rückstand wurde zur Gewinnung einer konz. *$ZnCl_2$*-Lauge ausgelaugt oder der Sublimation zur Darst. von $ZnCl_2$ unterworfen. Nach vorliegendem Patent wird an Stelle von $CaCl_2$ $MgCl_2$ oder ein anderes Chlorid verwendet. *Gthr.*

Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim a. H. Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. [D. R.-P. Nr. 126452][3]). — Die nach ihrer D. getrennten *Schlacken* werden, jede Teilschlacke für sich, mit Kalk und Kohle zur Gewinnung des *Zn* destilliert. *Gthr.*

Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim a. H. Verfahren zum Aufschließen von zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. [D. R.-P. Nr. 128919][4]). — Die *Schlacken* enthalten eine Verb. von annähernd folgender Zus.: *$(ZnS)(BaS)(FeS)SiO_2$*. Man läßt die feurigflüssigen Schlacken in überschüssiges Kalkhydrat einlaufen, wobei folgende Rk. stattfindet: $(ZnS)(BaS)(FeS)SiO_2 + CaO = (CaS)(BaS)(FeS)SiO_2 + ZnO$. Der entstehende H wirkt auflockernd auf die Schlacken. *Gthr.*

Otto Hehner. Die Darstellung von arsenfreiem Zink[5]). — *Arsenfreies Zink* ließ sich bisher in größerer Menge nur durch Reduktion von ZnO darstellen. Zur Reinigung des metallischen Zn von As werden nach dem Vf. 1 bis 2 Pfund gewöhnliches Blockzink in einem hessischen Tiegel über einem starken Gasfeuer geschmolzen, in das geschmolzene Metall portionsweise Na eingetragen, der schwarze Schaum unter zeitweisem Rühren mit einem Porzellanlöffel entfernt und die Operation bei jedesmaliger Verwendung von 1 g Na für jedes Pfund Zn etwa 10mal wiederholt. Das Metall wird nun in einen zweiten Tiegel gegossen und nochmals mit Na behandelt. Das nach starker Abkühlung granulierte Zn wird mit etwas verd. HCl gewaschen, oder es wird das geschmolzene Metall in sehr verd. Säure gegossen. Ein Eisenstab darf zum Umrühren wegen des im käuflichen Fe stets vorkommenden As nicht verwendet werden. *Dz.*

Paul Diergart. Die *ψευδάργυρος*-Frage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte. Beitrag zur Urgeschichte des Zinks[6]). — Vf. bespricht die Bedeutung des Wortes *ψευδάργυρος* in Strabos Erdbeschreibung Buch 13, S. 610, welche zu vielen Erörterungen Anlaß gegeben hat und für die Geschichte des *Zinks* von Interesse ist. *Dz.*

Ernest A. Lewis. Die Mikrostruktur von Zink und der Einfluß geringer Mengen von Verunreinigungen[7]). — Es wurde die Struktur von *Zink*, welchem kleine Mengen verschiedener Metalle (0,5 Proz.) zugesetzt wurden, mikroskopisch untersucht. Die Schliffe wurden mit

---

[1]) Patentbl. 23, 1466. — [2]) Daselbst 21, 967; JB. f. 1900, S. 467. — [3]) Patentbl. 23, 49. — [4]) Daselbst, S. 529. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 675—676; Ref. Chem. Centr. 73, II, 99. — [6]) J. pr. Chem. [2] 66, 339—345. — [7]) Chem. News 86, 211.

verd. HNO_3 (1 : 500) geätzt. Die angewendeten Zusätze waren: Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Sn, Sb, As, Fe, Al, Mn, Ni und P. *Dz.*

Sherard Cowper-Coles and Company, Limited in London. Verfahren zum Verzinken metallischer Gegenstände. [D. R.-P. Nr. 134594][1]). — Man bestreut die Gegenstände mit *Zinkstaub* und erhitzt unter Luftabschluß bis zur schwachen Rotglühhitze des Fe. *Gthr.*

Gustav Rolka in Bremervörde. Lot aus Zink, Cadmium und Quecksilber. [D. R.-P. Nr. 127947][2]). — Das *Lot* ist zusammengesetzt aus Zn, Cd und Hg und dient besonders zur Verb. von *Aluminium* und dessen Legierungen. *Gthr.*

A. Thiel. Eine Vereinfachung der Bestimmung des Zinks als Sulfid[3]). — Die mit überschüssigem Ammoniumacetat und überschüssigem H_2S-W. versetzte Lsg. wird zur *Bestimmung des Zinks* 2 Min. lang gekocht, nach dem Absetzen die klare Fl. noch warm durch ein Filter gegossen und die Dekantation nötigenfalls nach dem Aufkochen mit reinem W. wiederholt bzw. der Niederschlag nochmals gelöst und wieder gefällt. Man spült nun den rein erhaltenen Niederschlag in ein Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas und verdampft im Wasserbade unter Durchleiten eines Luftstromes zur Trockne. Verdampfungsrückstand und Filterasche werden bei 120° getrocknet, im H_2S-Strome erhitzt (1 Stde.), hierauf ohne Unterbrechung die Erhitzung im H-Strome 10 Min. fortgesetzt und im H-Strome erkalten gelassen. Das Kölbchen befindet sich während des Erhitzens in einem leicht herzustellenden Ofen aus Asbestpappe. Das Glühen der *Sulfide* im Wasserstoffstrome unter Zusatz von S wird vorteilhaft durch Glühen im H_2S-Strome und Vertreibung der letzten Spuren des S im H-Strome ersetzt. *Dz.*

Otto Mühlhäuser. Über die beim Abfiltrieren von Schwefelzink entstehenden Trübungen[4]). — Bei der Fällung des *Zinks* als ZnS in essigsaurer Lsg. erhält man ein trübes Filtrat. Diese Trübung rührt aber nach den Versuchen des Vfs. nicht von ZnS, sondern von *Schwefel* her. *Dz.*

A. Coppalle. Über die Bestimmung des Zinks durch Schwefelnatrium und den Einfluß des Eisens auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse[5]). — Bei der Schaffnerschen Methode wird durch den Eisenniederschlag (bei Zusatz von NH_3) Zn eingeschlossen. Nach dem Vorschlage von Prost und Hassreïdter wird bei höherem Eisengehalt der zur Titerstellung verwendeten reinen Zn-Lsg. eine entsprechende Menge Fe zugegeben. Nach den Versuchen des Vfs. liefert die *Zinkbestimmung* ohne Berücksichtigung der mit dem Eisenniederschlage mitgerissenen Menge Zn falsche Resultate, so daß die Arbeitsweise von Prost und Hassreidter empfehlenswert ist. *Dz.*

F. W. Küster und Fritz Abegg. Über die titrimetrische Bestimmung des Zinks[6]). — Nach Besprechung einiger Methoden zur *Bestimmung des Zinks* teilen die Vff. mit, daß eine neue, einfache Methode

---

[1]) Patentbl. **23**, 1566. — [2]) Daselbst, S. 495. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 1—8. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 731—732. — [5]) Ann. Chim. anal. appl. **7**, 94—96; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 951. — [6]) Chemikerzeit. **26**, 1129.

nach ihren Versuchen sich darauf basieren lassen dürfte, daß das Zn in das Chlorid übergeführt und das Cl dann titriert wird. *Dz.*

Eugen Prothière. Über die volumetrische Bestimmung des Zinks. [Ein neues Indicatorreagens][1]). — Die Verwendung von Bleiacetat oder Bleiacetatpapier zur Erkennung der Endrk. bei der *Titration des Zinks* mittels Na_2S kann zu falschen Resultaten führen, indem sich frisch gefälltes ZnS mit Pb-Acetat unter Bildung von PbS umsetzen kann. Vf. empfiehlt zur Herstellung des *Indicatorpapiers* eine 5%ige Lsg. von *Brechweinstein.* *Dz.*

L. L. de Koninck und M. Grandry. Die Bestimmung des Zinks nach dem Cohnschen Verfahren[2]). — Vff. haben die Methode von Cohn[3]) zur *Bestimmung des Zinks* unter Verwendung einer Lsg. von $K_2Zn_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ nachgeprüft. Sowohl bei der reinen Zn-Lsg., wie auch nach Zusatz von H_2SO_4 und der Sulfate von Al, Fe (Oxydul und Oxyd), Mn, Ca, Mg wurden sehr genaue Resultate erhalten. Die nach Cohn an Stelle des Kalium- oder Ammoniumquecksilberrhodanids auch mögliche Verwendung der Lsg. von HgCl + 4KCNS empfiehlt sich nach den Vffn. nicht. Von *Zinkblende* löst man 2,5 g in Königswasser, raucht mit H_2SO_4 ab, fällt durch H_2S, filtriert, füllt auf 300 ccm und titrirt 200 ccm. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky. Über die quantitative Trennung von Zink und Kobalt[4]). — Die quantitative *Trennung von Zink und Kobalt* ist bisher kaum experimentell geprüft worden. Die Versuche der Vff. über die Trennung der beiden Metalle durch Fällung von Zinksulfid aus schwach saurer Lsg. ergaben Abweichungen von etwa 0,5 bis 1 Proz. von den angewandten Mengen. Bei Anwendung der Fällung von *kobaltisalpetrigsaurem Kali* aus zinkhaltigen Lsgg. wurden die besten Resultate erhalten, wenn das mit Essigsäure schwach angesäuerte Zn-Co-Gemisch in die angesäuerte KNO_2-Lsg. einlaufen gelassen wurde. Doch betrug der Fehler auch hier etwa 1 Proz. der angewendeten Zn-Menge. Die Fällung von ZnS aus der essigsauren Lsg. von *Kaliumkobalticyanid* und nachfolgende Fällung des Co als Sulfid (nach Zerstörung des Cyanids mittels HCl, Fällung des Co unter Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure mittels H_2S unter Druck), Lsg. des Sulfids in HCl, Eindampfen mit H_2SO_4 und elektrolytische Bestimmung des Co gab sehr genaue Resultate. Bei der Fällung von *Kobaltsuperoxyd* aus ätzalkalischer Zn-Lsg. mittels *Kaliumpersulfat* bleiben beträchtliche Zn-Mengen beim Co. *Dz.*

L. L. de Koninck und M. Grandry. Einige Versuche, betreffend die Bestimmung des Metalls im Zinkstaub[5]). — Von den bekannten Methoden zur Ermittelung des *Reduktionsvermögens von Zinkstaub* liefert nach den Versuchen der Vff. die gasometrische Bestimmung des mit verd. H_2SO_4 entwickelten H die genauesten Resultate. Diese Bestimmung wird in einem besonderen App. durchgeführt, bei welchem die

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 15, 419—422. — [2]) Bull. de l'Association belge des Chimistes 16, 234—239; Ref. Chem. Centr. 73, II, 822. — [3]) Ber. 34, 3502; JB. f. 1901, S. 379. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 84—90; vgl. Huldschinsky, Inaug.-Diss., Berlin 1902. — [5]) Bull. de l'Association belge des Chimistes 16, 284—293; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1434.

Berührung des Gases mit W. auf ein Minimum red. wird und der H keinen Kautschukschlauch zu passieren hat. *Dz.*

Dioscoride Vitali. Einige Bemerkungen über den Nachweis von Zink in Vergiftungsfällen [1]). — Eine bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung konstatierte Anwesenheit von *Zink* stammte aus dem zur Zerstörung der organischen Substanz verwendeten *Kaliumchlorat*. Diese Verunreinigung des $KClO_3$ ist vielleicht auf die Darst. desselben aus ZnO und Cl [2]) zurückzuführen. Der *Nachweis des Zinks* bzw. die Reinigung des Prod. läßt sich leicht durchführen. *Dz.*

De Forcrand. Polymerisation und Bildungswärme des Zinkoxyds [3]). — Nach Ditte [4]) erhält man je nach der Darst. des *Zinkoxyds* verschiedene Werte für die Bildungswärme desselben. Vf. hat die Wärmetönung bei Auflösung von reinem Zn einerseits, von ZnO verschiedener Entstehungsart in H_2SO_4 andererseits bestimmt; aus dem Unterschiede der Lösungswärmen des Metalls und des Oxyds wurde die Bildungswärme von ZnO berechnet. Reines Zn entwickelt bei der Lsg. 39,21 Cal.; ZnO, aus kristallisiertem $Zn(OH)_2$ hergestellt, ergab die Lösungswärme 25,24 Cal., ZnO [aus $Zn(NO_3)_2$] 25,23 Cal., mit KOH gefälltes ZnO 23,91 Cal., durch Verbrennung von Zn im O erzeugtes ZnO 23,51 Cal. Die entsprechenden *Bildungswärmen* berechnen sich zu 82,97, 82,98, 84,30, 84,70 Cal. Die Differenzen sind nach Ansicht des Vfs. wahrscheinlich auf *Polymerisation* zurückzuführen, die bei hoher Temperatur als exothermer Prozeß erfolgt. *Dz.*

De Forcrand. Über die Hydratation des Zinkoxyds [5]). — Vf. hat die *Hydratationswärme des Zinkoxyds* bestimmt, indem die Lösungswärme in verd. H_2SO_4 von kristallisiertem und amorphem (auf nassem Wege hergestelltem) $Zn(OH)_2$ und von ZnO bestimmt wurden. Daraus berechnet sich: ZnO (fest) $+ H_2O$ (flüssig) $= Zn(OH)_2$ (*kristallinisch*) $+ 2{,}19$ Cal. Das bei lebhafter Rotglut erzeugte ZnO liefert eine Reihe von Hydraten kondensierter Oxyde. Die Hydratationswärme der *amorphen* Hydroxyde beträgt im Mittel 4,5 bis 5 Cal. für 1 Mol. H_2O. Beim Erhitzen dieser Hydrate verlieren dieselben successive W. unter Bildung polymerisierter Prodd., wie $Zn_3O_3 . 5H_2O$, $Zn_3O_3 . 4H_2O$, $Zn_4O_4 . 5H_2O$. Die Affinität des W. zu diesen kondensierten Oxyden ist eine sehr große; erst bei lebhafter Rotglut erhält man ZnO. Die Kondensation von $n\,Zn(OH)_2$ und seine Umwandlung in $(ZnO . H_2O)^n$ entwickelt ungefähr $n \times 3{,}80$ Cal. *Kalk* und wahrscheinlich viele andere Metalloxyde zeigen ähnliche Phänomene. *Dz.*

De Forcrand. Untersuchungen über das Zinkoxyd [6]). — Eine zusammenfassende Darstellung und teilweise Erweiterung der früheren [7]) Untersuchungen des Vfs. über das *Zinkoxyd* und die *Zinkperoxyde*. Beim Erhitzen des *amorphen Zinkoxydhydrats* unterscheidet Vf. drei Temperaturperioden. Zwischen 0 und 160° erfolgt Wasserabspaltung und Bildung von Metazinksäuren; die Grenze der Polymerisation ist

---

[1]) Boll. chim. farm. 41, 257—259; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1307. — [2]) Vgl. Engl. Patent Nr. 17978 (1894). — [3]) Compt. rend. 134, 1426—1429, 1544. — [4]) Daselbst 72, 762, 858; 73, 108; JB. f. 1871, S. 73, 74. — [5]) Compt. rend. 135, 36—39. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 27, 26—66. — [7]) Vgl. vorstehende Referate.

$Z_{10}O_{10} + 11 H_2O$. Dieses Hydrat verliert in der zweiten Periode, bei 250 bis 260°, $4 H_2O$. Beim Erhitzen bis zur Rotglut in der dritten Periode bilden sich successive immer wasserärmere und mehr kondensierte Säuren, bis schließlich das wasserfreie Oxyd (Anhydrid) zurückbleibt. Diese Theorie erinnert an die der natürlichen und künstlichen Kohlen. *Dz.*

W. Herz. Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Ammoniak und Ammoniakbasen [1]). — Im Anschluß an frühere Untersuchungen [2]) wurden Versuche über die *Löslichkeit des Zinkhydroxyds in NH_3 und Ammoniakbasen* durchgeführt. Die Löslichkeitsbestimmungen in NH_3, NH_2CH_3, $NH_2C_2H_5$ ergaben, daß zur Lsg. des getrockneten $Zn(OH)_2$ um so mehr Moll. Base notwendig sind, je verd. die Base ist. Durch Substitution eines H-Atoms des NH_3 durch organische Radikale wird die Löslichkeit erniedrigt, und zwar um so mehr, je höher das Mol.-Gew. des Substituenten ist. *Disubstituierte Amine* lösen $Zn(OH)_2$ nicht mehr auf. *Dz.*

Otto Mühlhäuser. Analyse zinkspinellhaltiger Scherben [3]). — Die gut zerkleinerte Durchschnittsprobe wird nach dem Trocknen bei 150° mit $KHSO_4$ im Pt-Tiegel aufgeschlossen, die Schmelze in W. gelöst, SiO_2 filtriert, das Filtrat mittels Bromwasser oxydiert, Fe und Al nach der Acetatmethode abgeschieden und nun das *Zink* in essigsaurer Lsg. mit H_2S gefällt. Die Bestimmung von CaO, MgO und der Alkalien wird, wie üblich, durchgeführt. *Dz.*

De Forcrand. Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Zinkoxyd [4]). — Einleitend werden die Angaben in der Literatur über die *Zinkperoxyde* besprochen. Aus den Untersuchungen des Vfs. ergibt sich, daß zwischen ZnO und Zn_3O_5 keine Zwischenverb. existiert. Die drei existierenden Peroxyde des Zinks sind: Zn_3O_5, Zn_4O_7 und ZnO_2. Alle diese Verbb. sind wasserhaltig und enthalten wenigstens so viel Moll. W. als Atome Peroxydsauerstoff. Man kann sie als Peroxydhydrate oder als Verbb. von H_2O_2 mit ZnO ansehen. Die der Formel ZnO_2 nahekommenden Peroxyde sind äußerst unbeständig. *Dz.*

De Forcrand. Über die Eigenschaften und die Konstitution der Zinkperoxyde [5]). — Von den früher [6]) dargestellten vier *Zinkperoxyden* geht $ZnO_2 . 2,5 H_2O$ an trockener Luft langsam in $Zn_3O_5 . 2 H_2O$ über. Das Peroxyd $Zn_4O_7 . 4 H_2O$ geht beim Erhitzen auf 100° in $Zn_3O_5 . 3 H_2O$ über; die Peroxyde $Zn_3O_5 + 3 H_2O$ und $Zn_3O_5 + 2 H_2O$ sind bei dieser Temperatur beständig und zers. sich erst im Rohre bei 190 bzw. 210° plötzlich in ZnO, O und H_2O. An der Luft erhitzt, zers. sich alle vier Peroxyde bei 200°. Vf. hat die Lösungswärmen der Peroxyde in verd. H_2SO_4 bestimmt und daraus die Bildungswärmen berechnet, sowohl bei Annahme der Konstitution $ZnOn + m H_2O$ als auch bei Annahme einer Additionsverb. von H_2O_2 und ZnO. Aus verschiedenen Gründen gibt Vf. der letzteren Auffassung den Vorzug, wonach den Verbb. folgende Formeln zukommen: $Zn_3O_3 + 2 H_2O_2$, $Zn_3O_3 . H_2O + 2 H_2O_2$ oder

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 280—281. — [2]) Daselbst 23, 222; 26, 90; 28, 474; JB. f. 1900, S. 463; f. 1901, S. 498, 499. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 1242—1244. — [4]) Compt. rend. 134, 601—604. — [5]) Daselbst 135, 103—106. — [6]) Siehe vorstehendes Referat.

$OH.Zn.O.Zn.O.Zn.OH + 2H_2O_2$, $Zn_4O_4.H_2O + 3H_2O_2$ oder $OH.Zn.O.Zn.O.Zn.O.Zn.OH + 3H_2O_2$, $ZnO.H_2O + H_2O_2$ oder $OH.Zn.OH + H_2O_2$. Die Oxyde $Zn_3O_3.H_2O$ und $Zn_4O_4.H_2O$ sind Poly- oder Metazinksäuren analog den hydratisierten Sulfiden $Zn_3S_3.H_2O$ und $Zn_4S_4.H_2O$. Die angegebenen Konstitutionsformeln könnten mit jener der *Perchromsäure* verglichen werden, welche nach Moissan $CrO_3.H_2O_2$, nach Berthelot $Cr_2O_7.2H_2O.H_2O_2$ ist; diese Formel läßt sich auch schreiben $Cr_2O_6.H_2O + 2H_2O_2$ oder $OH.CrO_2.O.CrO_2.OH + 2H_2O_2$. Jedenfalls sind diese hydratisierten Zinkperoxyde von den wirklichen Ca-, Ba-, Na-, Li-Peroxydhydraten sehr verschieden. *Dz.*

Wesenfeld, Dicke u. Co. in Langerfeld bei Barmen-Rittershausen. Verfahren zur Herstellung von Chlorzinklaugen. [D. R.-P. Nr. 136521][1]. — Technische *Eisenchlorürlaugen* werden mit dem Oxyd, Carbonat oder Sulfid des *Zn* unter Lufteinblasen behandelt. *Gthr.*

F. M. Jäger. Über die in Leclanchézellen entstehenden Kristalle[2]. — Die in solchen Elementen sich an der Kohleelektrode absetzenden Kristalle hat Vf. kristallographisch und auf ihre Zus. hin untersucht. Neben Salmiak sind es Kristalle des *Zinkammoniakchlorids*, $ZnCl_2 2NH_3$, derselben Verb., die man erhält, wenn man Zn in konz. NH_4Cl-Lsg. bringt. W. zers. sie unter Entstehung von *Zinkoxychlorid*, $ZnOCl$. Die Kristalle gehören der bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems an. Sie sind sehr plastisch, lassen sich z. B. in der Längsrichtung schraubenförmig verdrehen. *H. D.*

Albert Vita in Friedenshütte. Verfahren zur Darstellung von Schwefelzink aus ammoniakalischen Zinklösungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Cyanammonium. [D. R.-P. Nr. 132916][3]. — Bei der Darst. von *ZnS* durch Einw. von H_2S und CN-Verbb. enthaltenden, von Teer befreiten Gasen auf ammoniakalische Zn-Lsgg. werden zur Gewinnung von *Cyanammonium* die Gase so lange eingeleitet, bis das anfänglich neben ZnS entstehende *Zinkcyanid* gleichfalls in ZnS umgesetzt ist, wobei die Temperatur so tief gehalten wird, daß das Cyanammonium in der Lsg. zurückbleibt. *Gthr.*

E. Kochs und F. Seyfert. Über Lithopon[4]. — Vff. besprechen zunächst die Herstellungsverfahren des *Lithopons*. Das Prod. wird in verschiedenen Marken gehandelt, als Grün-, Rot-, Weiß-, Blau- und Gelbsiegel. Jedem Siegel entspricht ein bestimmter Gehalt an *Schwefelzink*, doch wird nur selten der garantierte Gehalt an ZnS geliefert. Bessere Marken zeigen meist ein rein weißes Aussehen, minderwertige Qualitäten häufig einen Stich ins Graue oder eine schwach gelbe Tönung. Um zu Prodd. mit wechselndem ZnS-Gehalt zu gelangen, könnte man außer BaS und $ZnSO_4$ auch $ZnCl_2$ bei der Darst. verwenden. Zu gewissen Marken wird auch Na_2SO_4 zwecks Füllung zugesetzt, oder auch $BaCl_2$ mitverwendet. Dem gefällten Niederschlage gibt man vor dem Trocknen noch gewisse Zusätze, wie z. B. 0,5 bis 1,5 Proz. frisch gefälltes $Mg(OH)_2$. *Sulfopon* wird nach dem Verfahren von Steinau[5] aus l. CaS und $ZnSO_4$ hergestellt. Vff. besprechen ferner das Verfahren

---

[1]) Patentbl. 23, 1714. — [2]) Ber. 35, 3405—3407. — [3]) Patentbl. 23, 1168. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 802—808. — [5]) D. R.-P. Nr. 74591.

von Brünjes[1]) und schließlich die *Analyse des Lithopons*. Es wird die Menge des in verd. HCl l. *Zinks* bestimmt, ferner der nicht an S gebundene Zn-Gehalt (in Essigsäure l. Zn-Salze) ermittelt. In manchen Lithoponen konnten bis zu 12 Proz. als $ZnCO_3$ festgestellt werden. Zur Kontrolle wird auch der *Schwefel*, der aus Lithopon in Form von H_2S erhalten werden kann, bestimmt, indem man den H_2S mittels Bromwasser zu H_2SO_4 oxydiert und diese als $BaSO_4$ zur Wägung bringt. Die Menge des vorhandenen ZnS soll auf das bei 100° getrocknete Prod. bezogen werden: gutes Lithopon soll nicht mehr als 0,2 bis 0,3 Proz. Feuchtigkeit enthalten. Zum Schluß wird auf die Wichtigkeit einer guten Durchschnittsprobe hingewiesen. *Dz.*

Ch. Coffignier. Über die Analyse des Lithopons[2]). — Außer ZnS, $BaSO_4$ und ZnO enthalten die *Lithopone* auch wasserl. Salze (Chloride, Sulfate, manchmal auch l. Zinksalze). Vf. gibt die Resultate zahlreicher Analysen, bei welchen auch der wäss. Extrakt bestimmt wurde, der in einem Falle über 5 Proz. betrug. Bei einigen der durchgeführten Analysen ergab sich ein Fehlbetrag von 2 bis 3 Proz. Dies führt Vf. darauf zurück, daß durch ungenügendes Erhitzen das in verd. Essigsäure l. Zn nicht nur in Form von ZnO, sondern auch als $Zn<^{SH}_{OH}$ in den Prodd. enthalten ist. *Dz.*

Paul Drawe. Lithoponuntersuchung[3]). — *Lithopon* entsteht bekanntlich durch Fällung einer Lsg. von Baryumsulfid mit einer Lsg. von $ZnSO_4$ und hat die theoretische Zus. $ZnS.BaSO_4$. Der Niederschlag wird durch Filterpressen abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Durch diese Behandlung geht ein Teil des ZnS in Carbonat über durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft. Zwecks *Bestimmung der Gesamtmenge des Zinks* wird die Substanz mit HCl (D. = 1,19) unter Zusatz von $KClO_3$ versetzt, etwas verd. H_4SO_4 zugefügt, das $BaSO_4$ durch Dekantation und Filtration entfernt und das Zn mittels Na_2CO_3 gefällt und als ZnO gewogen. Zwecks *Bestimmung des als ZnS vorhandenen Zinks* wird die Substanz zunächst mit 1%iger Essigsäure behandelt, der ausgewaschene Rückstand wieder mit HCl und $KClO_3$ behandelt und nun weiter wie oben verfahren. *Dz.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur direkten Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit. [D. R.-P. Nr. 130403][4]). — *Sulfite* werden in Ggw. einer solchen Menge W., daß das Gemenge über 20 Proz. SO_2 enthält, unter Zugabe von Säuren mit *Zinkstaub* behandelt. *Gthr.*

J. W. Worsey in St. Helens und J. H. Lancashire in London. Verfahren zur Herstellung einer Zinksulfatlösung aus sulfidischen Mischerzen. [D. R.-P. Nr. 135056][5]). — Die entschwefelten und in ein Sulfatgemenge übergeführten *Erze* werden unter Zusatz von Ätzkalk und Natriumnitrat geröstet. Hierbei geht $NaNO_3$ in das Sulfat über, das die spätere Auslaugung des *Zinksulfats* aus der Masse unterstützt. *Gthr.*

---

[1]) D. R.-P. Nr. 122091. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 27, 829—832, 943—947. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 174—175. — [4]) Patentbl. 23, 757. — [5]) Daselbst, S. 1619.

Edmund H. Miller und J. L. Danziger. Über die Zusammensetzung der Ferrocyanide des Zinks [1]). — Vff. haben die Zus. der Niederschläge, die bei der Fällung der $ZnSO_4$-Lsg. mit $K_4Fe(CN)_6$ unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, ähnlich wie die entsprechenden Cd-Verbb. untersucht [2]). Die Zus. der *Zinkferrocyanide* in neutraler Lsg. verändert sich beim Stehen sowohl bei Zn- als auch bei $K_4Fe(CN)_6$-Überschuß. Zwei Wochen nach der Fällung hat der Niederschlag bei Zn-Überschuß in der Lsg. die Zus. $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, nach längerem Stehen $K_4Zn_8[Fe(CN)_6]_5$, bei $K_4Fe(CN)_6$-Überschuß sofort nach der Fällung $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3$, nach längerem Stehen $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, nach fünftägigem Erhitzen $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. In salzsaurer Lsg. bei Zn-Überschuß ist die Zus. des Niederschlages $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, bei $K_4Fe(CN)_6$-Überschuß $K_6Zn_7[Fe(CN)_6]_5$; in essigsaurer Lsg. bei Zn-Überschuß $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, bei $K_4Fe(CN)_6$-Überschuß $K_6Zn_7[Fe(CN)_6]_5$; in ammoniakalischer Lsg. bei Zn-Überschuß und Waschen des Niederschlages mit NH_3 ist die Zus. $Zn_2Fe(CN)_6$, bei $K_4Fe(CN)_6$-Überschuß $Zn_2Fe(CN)_6$. Bei der Fällung von Zn-Acetat mit $K_4Fe(CN)_6$ in neutraler Lsg. wurde die Verb. $K_2Zn_3Fe(CN)_6$ erhalten. Die Verb. $K_2ZnFe(CN)_6$ konnte in ammoniakalischer Lsg. nicht erhalten werden. *Dz.*

Robert Biewend in Klausthal i. H. Destillationsverfahren zur Gewinnung von reinem, insbesondere zinkfreiem Cadmium. [D. R.-P. Nr. 132142] [3]). — Man destilliert *Cd-haltige Zn-Erze*, die einen zur Reduktion des Cd hinreichenden Gehalt an Eisencarbonat, Mangancarbonat oder Bitumen haben, in eisernen Muffeln. Fehlt ein solcher Gehalt, so setzt man den Cd-haltigen Erzen Zuschläge zu, die wenig oder keinen C abscheiden, z. B. Eisen- und Mangancarbonat, Eisen, sowie Oxalate des Eisenoxyduls und der Alkalien. *Gthr.*

O. Boudouard. Über die Legierungen von Cadmium und Magnesium [4]). — Die Bestimmung der Smpp. der *Cadmiummagnesiumlegierungen* ergab folgende Resultate:

Proz. Cd	Proz. Mg	Temperatur	Proz. Cd	Proz. Mg	Temperatur
100	—	320°	55	45	565°
90	10	410°	50	50	560°
85	15	500°	40	60	575°
80	20	440°	30	70	590°
75	25	400°	20	80	635°
70	30	480°	10	90	650°
60	40	525°	—	100	635°

Trägt man die Mg-Gehalte als Abscissen, die Temperaturen als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve mit 3 Maxima (500°, 565°, 650°) und 2 Minima (400° und 560°). Die 3 Maxima sprechen für die Existenz dreier *Verbb.*, CdMg, $CdMg_4$ und $CdMg_{30}$, von welchen die beiden ersten als kristallinische Pulver erhalten werden konnten. $CdMg_{30}$ dürfte keine definierte Verb., sondern eine feste Lsg. sein. — Die

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 823—828. — [2]) Daselbst, S. 226; dieser JB., S. 647. — [3]) Patentbl. **23**, 1026. — [4]) Compt. rend. **134**, 1431—1434; Bull. soc. chim. [3] **27**, 854—858.

CdMg-Legierungen haben eine weiße, mehr oder weniger glänzende Farbe; sie sind ziemlich weich, feilbar, schwer politurfähig und hämmerbar. Am besten läßt sich die aus gleichen Tln. Cd und Mg bestehende Legierung bearbeiten. In geschlossenen Gefäßen sind die Legierungen gut haltbar. *Dz.*

Henri Gautier. Über die Legierungen des Cadmiums mit Baryum und Calcium[1]. — Um die Bildungs- und Zersetzungsbedingungen der *Erdalkalihydride* zu studieren, wurden zunächst die *Baryumcadmium-* und *Calciumcadmiumlegierungen* dargestellt. In einem Eisentiegel wurde eine Mischung von 100 g Cd, 50 g Na und 225 g BaJ_2 oder 175 g CaJ_2 2 Stunden auf Kirschrotglut erhitzt. Die erhaltenen Legierungen mit einem Gehalt von 16 bis 18 Proz. Erdalkalimetall können durch Dest. in einer Glasröhre im Vakuum angereichert werden. Bei der Ba-Legierung beträgt die erreichbare Grenze 45 Proz. Ba, da bei Anwendung einer höheren Temperatur Ba sich verflüchtigt. In der Ca-Legierung konnte durch Erhitzen im Porzellanrohre auf 800° der Gehalt an Ca bis zu 55 Proz. angereichert werden. Die CdCa- und CdBa-Legierungen, besonders die letzteren, sind brüchiger als die Sr-Legierung; gegen Reagenzien zeigen sie dasselbe Verhalten wie die Sr-Legierung. *Dz.*

R. Biewend. Über den Cadmiumgehalt der Zinkerze, insbesondere der oberschlesischen, das Verhalten cadmiumhaltiger Zinklegierungen vor dem Lötrohre und den Nachweis des Cadmiums und des Zinks auf trockenem Wege[2]. — Als höchsten analytisch belegten *Cadmiumgehalt in Zinkerzen* hat Vf. 3,4 Proz. in einer Blende von Eaton in Nordamerika auffinden können. Der Durchschnittsgehalt oberschlesischer Erze ist 0,102 Proz. Cd; die geröstete oberschlesische Blende enthält durchschnittlich 0,037 Proz. Cd. Vf. bespricht den *Nachweis des Cadmiums auf trockenem Wege.* Der beim reduzierenden Erhitzen auf Kohle auftretende Anlaufbeschlag hat einen charakteristischen, prächtig tiefblau bis violett schillernden Saum. Die Farben treten erst während der Abkühlung deutlich hervor. Noch bei 0,002 Proz. Cd im Messing wurde dieser Anlaufbeschlag deutlich erhalten. Nur ein Teil des Cd ist leicht flüchtig; ein anderer Teil von mittlerer Flüchtigkeit verflüchtigt sich zusammen mit dem Zink und wird mit dem ZnO in der Nähe der Probe wieder niedergeschlagen. Ein Rest des Oxyds wird von der Probe hartnäckig zurückgehalten. — Eine empfindliche Rk. bildet die vom Vf. gefundene Eigenschaft des metallischen Cd und der Cadmiumlegierungen, ein silberweißes Cd-Destillat zu liefern. Als Reduktionsmittel setzt man bei Cd-haltigen Zinkerzen etwas Kaliumoxalat zu. Auch Al wirkt red. auf Zinkerze, wobei der Cd-Spiegel sich meist weiter oben niederschlägt und daher neben dem Zn-Beschlag kenntlich bleibt. Der *Cadmiumbeschlag* kann bei Luftzutritt in das braune Oxyd verwandelt werden; bei sehr geringer Menge setzt man ein Körnchen Schwefelblumen zu, erhitzt schwach mit dem Lötrohre und erhält das heiß zinnoberrote, kalt orange bis citronengelbe Sulfid. Noch

[1] Compt. rend. 134, 1054—1056. — [2] Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 61, 401—403, 413—416, 425—428; Ref. Chem. Centr. 73, II, 821.

0,001 Proz. Cd in Erzen lassen sich nachweisen, in Legierungen selbst noch 0,0005 bis 0,0001 Proz. *Dz.*

S. Tanatar und M. Lewin. Über die Suboxyde des Cadmiums[1]. — Vff. wollten das Suboxyd Cd_2O erhalten und dachten es durch Glühen des basischen Cd-Oxalats der Zus. $C_2CdO_4 + CdO = COO.Cd.O.Cd.COO$ zu gewinnen. Dabei erhielten sie aber ein grünes Pulver, dessen Zus. Cd_3O_2 ist und das sich nach der Rk. gebildet hat: $3(C_2CdO_4 + CdO) = 2Cd_3O_2 + 5CO_2 + CO$. Mit HCl zers. es sich nach der Gleichung: $Cd_3O_2 + 4HCl = 2CdCl_2 + 2H_2O + Cd$. Durch besondere Versuche wird gezeigt, daß im Cd_3O_2 weder *CdO*, noch metallisches *Cd* vorliegt. Bei der Entstehung des Cd_3O_2 aus CdO und Cd werden 7,192 Cal. freigemacht. Durch Erhitzen in Abwesenheit von Luft oberhalb der Bildungstemperatur zerfällt Cd_3O_2 in CdO und Cd. — Das ebenfalls grüne Cd_2O erhielten Vff., als sie das basische Cd-Oxalat der Zus. $C_2CdO_4 + CdO$ glühten, nach der Rk. $4CdC_2O_4 + 2CdO = 3Cd_2O + 7CO_2 + CO$. Die Zus. des Cd_2O wird dadurch bewiesen, daß bei Einw. von HCl sich Cd in einer Menge abscheidet, die der Gleichung entspricht: $Cd_2O + 2HCl = CdCl_2 + H_2O + Cd$. Bei der Entstehung von Cd_2O aus Cd und CdO werden 2,973 Cal. frei. *Lw.*

Hermann Grossmann. Über die Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumsalze[2]. — Die vom Vf. beim Studium der Rk. zwischen *Cadmiumhydroxyd* und den Ammoniumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Resultate stehen mit den Angaben von E. Tassily[3] im Widerspruch. Beim Kochen einer wäss. *Ammoniumchloridlsg.* mit überschüssigem $Cd(OH)_2$ erhält man aus dem sd. heißen Filtrat zunächst $CdCl_2.2NH_3$, gemischt mit Ammoniumdoppelchloriden. Der zweite Anschuß enthält eine geringe Menge Nadeln von $CdCl_2.NH_4Cl$[4]. Die weiteren Anschüsse enthalten das Tetrasalz in schönen großen Kristallen als Hauptprod. Diese Kristalle von $CdCl_2.4NH_4Cl$ werden beim Umkristallisieren aus W. in Übereinstimmung mit Rimbach und entgegen den Angaben von Tassily in $CdCl_2.NH_4Cl$ und $3NH_4Cl$ zers. Die letzten Anschüsse enthalten hauptsächlich NH_4Cl. Beim Kochen einer konz. Lsg. von *Ammoniumbromid* mit $Cd(OH)_2$ scheidet sich aus dem sd. Filtrat ein weißes, kristallinisches Pulver von $CdBr_2.2NH_3$ aus, unter dem Mikroskop aus regulären Oktaëdern bestehend. Das von dieser Ausscheidung befreite Filtrat ergab beim Einengen auf dem Wasserbade zunächst durch etwas Cd gelb gefärbte Würfel von NH_4Br, hierauf das Tetrabromid $CdBr_2.4NH_4Br$ in großen, scheinbar rhomboëdrischen Kristallen, monoklin. Die Mutterlauge enthält noch geringe Mengen des in feinen Nadeln kristallisierenden Monosalzes. Dieses läßt sich leicht aus den Komponenten herstellen und nach Eder[5] unzers. aus W. umkristallisieren. Bei der Einw. von $Cd(OH)_2$ auf *Ammoniumjodidlsg.* konnte die *Verb.* $CdJ_2.2NH_3$ dargestellt werden in analoger Weise wie die entsprechende Bromidverb. Aus dem Filtrat wurde die

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 495—501. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 149—155. — [3] Ann. chim. phys. [7] **17**, 107; JB. f. 1899, S. 394. — [4] Vgl. Rimbach, Ber. **30**, 3073; JB. f. 1897, S. 171. — [5] Photogr. Mitt. **13**, 41 (1876).

Verb. $CdJ_2 . NH_4J + H_2O$ erhalten. (Nach Tassily enthält die Verb. nur $^1/_2 H_2O$.) Zum Schluß werden die bei der Einw. von $Cd(OH)_2$ auf die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäure, sowie der Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure entstehenden Verbb. zusammengestellt. Dem Cd kommen mindestens zwei Koordinationszahlen 3 und 6 zu, wie dies Rimbach für die Chlorverbb. angegeben hatte. *Dz.*

Edmund H. Miller. Über die Ferrocyanide des Cadmiums [1]). — In einer früheren Arbeit wurde von Miller und Fischer [2]) gezeigt, daß bei der Titration von *Cadmiumsalzen* mit *Ferrocyankalium* in neutraler und saurer Lsg. die erhaltenen Niederschläge in ihrer Zus. stark variieren, während in ammoniakalischer Lsg. die Verb. $K_2CdFe(CN)_6$ ausfällt. Vf. hat nun $K_4Fe(CN)_6$ unter den verschiedensten Bedingungen auf $Cd(NO_3)_2$- und $CdCl_2$-Lsgg. zur Einw. gebracht und die gebildeten Niederschläge untersucht. Folgende Resultate wurden erhalten:

Charakter der Lsg.	Cd-Salz im Überschuß	$K_4Fe(CN)_6$ (im Überschuß)
neutral	$4K_2CdFe(CN)_6 . 3Cd_2Fe(CN)_6$	$9K_2CdFe(CN)_6 . Cd_2Fe(CN)_6$
salzsauer	$14K_2CdFe(CN)_6 . Cd_2Fe(CN)_6$* $4K_2CdFe(CN)_6 . 3Cd_2Fe(CN)_6$	$K_2CdFe(CN)_6$
essigsauer	$14K_2CdFe(CN)_6 . Cd_2Fe(CN)_6$* $3K_2CdFe(CN)_6 . 2Cd_2Fe(CN)_6$	$K_2CdFe(CN)_6$
ammoniakalisch .	$K_2CdFe(CN)_6 . Cd_2Fe(CN)_6$*	$K_2CdFe(CN)_6$

Die mit einem * bezeichneten Niederschläge sind frisch gefällt.

Einige der Niederschläge sind so leicht zersetzlich und oxydieren sich so rasch, daß die Untersuchung ziemlich schwierig war. Durch Behandlung von NH_3 gehen die Niederschläge in $Cd_2Fe(CN)_6$ über; sie sind entweder sehr zersetzliche Doppelsalze, oder aber vielleicht nur Gemische. *Dz.*

Hermann Grossmann. Über einige Rhodanverbindungen des Cadmiums [3]). — Das *Cadmiumrhodanid*, $Cd(SCN)_2$, wird am besten aus $CdSO_4$-Lsg. und $Ba(SCN)_2$-Lsg. dargestellt. Durch Kochen von $Cd(OH)_2$ mit NH_4SCN erhält man die *Verb.* $Cd(SCN)_2 + NH_3$ in großen glänzenden Kristallen, nach Dudenhausen monoklin, werden unter *W.* undurchsichtig von gebildetem $Cd(OH)_2$. Die auch dargestellte *Verb.* $Cd(SCN)_2 + 2NH_3$ wurde schon von Meitzendorf [4]) beschrieben. Außerdem entsteht bei der Einw. von $Cd(OH)_2$ auf NH_4SCN noch *Ammoniumcadmiumrhodanid*, $(NH_4)_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$, zerfließliche Kristalle, Smp. 25°, monoklin. Das dargestellte *Kaliumsalz*, $K_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$, kristallisiert in regulären Oktaëdern. — *Rubidiumrhodanid*, RbSCN, wurde durch Kochen von Rb_2CO_3 mit NH_4SCN dargestellt; lange, prismatische Nadeln, l. in W. *Rubidiumcadmiumrhodanid*, $Rb_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$, aus RbSCN und $Cd(SCN)_2$ dargestellt, bildet sechsseitige Blättchen, *Natriumcadmiumrhodanid*, $NaCd(SCN)_3 + 3H_2O$, hexagonale Kristalle mit tafelförmiger Ausbildung. Das Li-Doppelsalz konnte nicht erhalten werden. *Baryumcadmiumrhodanid*,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 226—234. — [2]) Daselbst 22, 537; JB. f. 1900, S. 474. — [3]) Ber. 35, 2665—2669. — [4]) Ann. Phys. 56, 81.

$4Ba(SCN)_2.Cd(SCN)_2 + 10H_2O$, große vierseitige, an feuchter Luft sehr zerfließliche Tafeln. *Dz.*

E. Rimbach. Über die Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. II [1]). — Der *Umwandlungspunkt* des Systems $4NH_4Cl.CdCl_2 \rightleftarrows NH_4Cl.CdCl_2 + 3NH_4Cl$ liegt vermutlich in der Nähe oder jenseits des kryohydratischen Punktes (etwa bei — 20°). — Die Angaben von Godeffroy [2]) über die Zus. der *Doppelchloride* von Rb und Cd sind unrichtig. Aus einer Lsg., die die Komponenten in äquivalenten Mengen enthält, scheidet sich das Doppelsalz, $RbCl.CdCl_2$, in rhombischen, wasserfreien Kristallen aus. Das Salz ist zwischen 0 und 104° unzers. l., befindet sich also in dem Temperaturgebiete außerhalb seines Umwandlungsintervalls. Der Temperaturkoëffizient der *Löslichkeit* ist hier, wie bei anderen Doppelsalzen, höher als bei Einzelsalzen. Das dargestellte Salz, $CdCl_2.4RbCl$, zers. sich beim Lösen in RbCl und das Monosalz. Das Tetrasalz ist in überschüssigem RbCl praktisch unl. In einer tabellarischen Übersicht werden die Bedingungen, unter denen die verschiedenen *Doppelsalze des Cadmiumchlorids* mit KCl, NH_4Cl, RbCl entstehen, zusammengestellt. *Dz.*

Volkmar Kohlschütter. Über Doppelsalze des Cadmiums und Quecksilbers [3]). — Die Arbeit bildet den Anfang von Untersuchungen über die Konstitution der Doppelsalze, welche die *Koordinationstheorie* auf ihre Berechtigung für die Doppelsalze prüfen soll. Folgende Verbb. wurden dargestellt und untersucht: *Cadmiumoxalat*, $Cd(C_2O_4) + 3H_2O$, sehr schwer l. in W., $[Cd_2(CO_2.CO_2)_3Cl_2]K_4 + 6H_2O$, quadratische Kristalle mit prismatischem Habitus; das Salz wird durch *W.* zers. unter Abscheidung von Cd-Oxalat. Es wurde durch Einw. von *Kaliumchloridlsg.* auf Cd-Oxalat erhalten. Bei der Einw. von *Ammoniumchlorid* auf das Oxalat entsteht $Cd_4(CO_2.CO_2)_3Cl_{10}(NH_4)_8 + 2H_2O$; gut ausgebildete, schräg abgeschnittene, quadratische Säulchen. Bei Verwendung von *Kaliumbromidlsg.* entsteht $Cd_2[(CO_2.CO_2)_3.Br_2]K_4 + 2H_2O$; tafelig prismatische Kristalle, die zu rundlichen Aggregaten ineinandergeschoben sind. Bei Einw. einer kalten konz. *Kaliumnitritlsg.* auf das Cd-Oxalat entsteht $Cd_2[(CO_2.CO_2)_3(NO_2)_2]K_4 + 1H_2O$. — *Quecksilberoxalat* gibt mit KCl-Lsg. $Hg_2[(CO_2.CO_2)Cl_4]K_4$, gut ausgebildete, kubische Kristalle. Mit KNO_2 wurde das schon bekannte Salz $Hg(NO_2)_5K_3 + H_2O$ erhalten, dem auch die Formel $Hg[(NO_2)_5H_2O]K_3$ zugeschrieben werden kann. Das entsprechende *Na-Salz* hat die Zus. $Hg(NO_2)_4Na_2$. — In verschiedenen Klassen von Doppelsalzen des Cd und Hg hat die Zahl 4 als Summe der auf ein Metallatom vorhandenen sauren Reste eine maßgebende Bedeutung. In mehreren Fällen ist sie einer Erhöhung fähig, diese findet aber dann in der Zahl 6 eine Grenze. *Dz.*

Blei.

Karl Sander. Über die Bleiverflüchtigung beim Rösten bleihaltiger Zinkblenden [4]). — Die Verflüchtigung von Ag aus Zinkblende wurde früher vom Vf. quantitativ verfolgt. Es ist ihm neuerdings ge-

[1]) Ber. 35, 1298—1309. — [2]) Ber. 8, 9; JB. f. 1875, S. 193. — [3]) Ber. 35, 483—492. — [4]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 61, 561—562; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1481.

lungen, nachzuweisen, daß sich aus derselben, wenn sie bleihaltig ist, auch *Blei* verflüchtigt und zwar bis zu 10 bis 22 Proz. Das kommt so zustande, daß aus PbS beim Rösten sich $PbSO_4$ bildet, welches teilweise dissoziiert in PbO und SO_3. PbO aber und $PbSO_4$ reagieren mit PbS unter Bildung von SO_2 und metallischem Pb, welches abdestilliert und sich dann in den Flugstaubkammern, dem Gloverturm, ja selbst im Bleikammerschlamm wiederfindet. Vf. hat bei den Untersuchungen dieser Vorgänge häufig $PbSO_4$ von SiO_2 trennen müssen. Er hat diese Trennung nicht mit Ammoniumtartrat, sondern mit $(NH_4)_2CO_3$ bewerkstelligt. Dadurch geht beim Erwärmen $PbSO_4$ in $PbCO_3$ über, und es kann entweder das nun in der Lsg. befindliche $(NH_4)_2SO_4$ oder auch das Blei in der Lsg. des Niederschlages in HNO_3 bestimmt werden. *Ltm.*

A. Copalle. Zur Prüfung der Flußmittel bei der Untersuchung silberhaltiger Bleiglanze [1]). — Vf. fand, daß bei seinen Untersuchungen von *silberhaltigem Bleiglanz* der als Flußmittel verwendete Borax so silberhaltig war, daß auf 1 t desselben 240 g Ag kamen. Es war das Ag im Borax ungleichmäßig und fein als Metall verteilt. Offenbar entstammte es der zur Entwässerung des Borax benutzten Silberschale. *Ltm.*

G. Meillère. Nachweis und elektrolytische Bestimmung des Bleies. Verschiedene Anwendungen [2]). — Es ist bei toxikologischen Untersuchungen oft schwierig wegen der Ggw. organischer und anderer anorganischer Stoffe geringe *Blei*mengen nachzuweisen und zu bestimmen. Vf. empfiehlt deshalb eine sehr geringe Menge einer Lsg. eines reinen Cu-Salzes, welches man am besten durch Lösen von elektrolytisch gefälltem Cu erhält, zuzusetzen, wodurch alles Blei in Lsg. übergeht; durch Behandlung der Lsg. mit H_2S erhält man PbS neben anderen Sulfiden, welche man nach 24stündigem Stehen der Fl. durch Zentrifugieren trennt. Die Sulfide werden in HNO_3 gelöst und die Lsg. mit großer Anode bei weniger als 8 bis 10 Amp. pro qcm elektrolysiert. In 5 bis 6 Stunden ist alles Pb abgeschieden. Man wäscht den Bleiniederschlag ohne Stromunterbrechung aus, löst ihn wieder und stellt mit der Lsg. die üblichen Rkk. an. Es kann vorkommen, daß sich die Sulfide nicht abscheiden, sondern eine kolloide Lsg. bilden; dann muß man die Abscheidung dadurch herbeiführen, daß man in der Fl. einen Niederschlag von $BaSO_4$ erzeugt, der die Sulfide mit niederreißt. Schließlich beschreibt Vf. das Verfahren in seiner Anwendung für die Prüfung von Harn, Eingeweiden, Muskeln, Nahrungsmitteln und pharmazeutischen Präparaten. *Ltm.*

A. F. Linn. Elektrolytische Abscheidung von Blei aus einer Phosphorsäurelösung [3]). — Vf. fand, daß es möglich ist, *Blei* aus einer freie Phosphorsäure enthaltenden Lsg. vollständig auf der Kathode durch den elektrischen Strom abzuscheiden. Dabei soll die Lsg. nicht mehr als 0,1 g Pb enthalten. Zu dieser Lsg. [z. B. von $Pb(NO_3)_2$] setzt man so viel Na_2HPO_4, als zur vollkommenen Fällung des Pb nötig ist, löst den Niederschlag in 12 bis 14 ccm H_3PO_4 (D. = 1,71) auf und elektrolysiert bei 3 Volt und $ND._{100}$ = 0,003 Amp. 12 bis 14 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur. Setzt man die Elektrolyse zu lange über

---

[1]) Ann. Chim. anal. appl. 7, 291—292; Ref. Chem. Centr. 73, II, 769. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 465—469. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 435—439.

den Punkt der vollständigen Abscheidung des Pb hinaus fort, oder wendet man eine zu hohe Stromdichte an, so enthält das ausgeschiedene Pb Phosphor, offenbar als Bleiphosphid, und man findet beträchtlich zuviel. Bei zu hoher Stromdichte, namentlich, wenn der Zusatz von Na_2HPO_4 unterlassen wird, scheidet sich Pb leicht schwammig ab, ein Umstand, der leicht Verluste beim Waschen herbeiführt. Um Oxydation des ausgeschiedenen Pb zu vermeiden, wäscht man mit H_2O noch während des Stromdurchganges, dann mit A. und Ä. und trocknet schließlich, wenn der Ä. verdunstet ist, bei 100 bis 110°. Von Mn läßt sich Pb so nicht vollkommen trennen. *Ltm.*

Irving C. Bull. Bestimmung von Blei in Erzen [1]). — Vf. hat eine Reihe von Bestimmungsmethoden des *Bleies* in Erzen und den Einfluß von Verunreinigungen auf die Genauigkeit derselben untersucht. Auch ist er darauf ausgegangen, eine für Techniker am besten geeignete und bei genügender Genauigkeit möglichst schnell auszuführende Methode zu finden. Die zuverlässigsten Methoden sind ohne Zweifel die gewichtsanalytischen, bei denen Pb in $PbSO_4$ übergeführt, dieses durch Ammoniumacetat gelöst und so von anderen schwer l. Sulfaten getrennt und dann entweder als Sulfat oder als Chromat im Goochtiegel gewogen wird. Hier haben also Verunreinigungen auf die Genauigkeit keinen schädlichen Einfluß. Ebenfalls genau ist die elektrolytische Bestimmung als PbO_2, wenn das Blei erst in Sulfat übergeführt, dieses in Ammoniumacetat gelöst und die mit HNO_3 versetzte Lsg. elektrolysiert wird. Nur ganz geringe Mengen Ag und Bi, ferner aber Mn könnten mit dem Blei ausgeschieden werden. Aber alle diese Methoden sind zu zeitraubend. Die volumetrischen Bestimmungsmethoden beruhen meist darauf, daß man die Lsg. des $PbSO_4$ in Ammoniumacetat titriert. Nach Alexander geschieht diese Titration mit Ammoniummolybdat mit Tannin oder Thioessigsäure als Indicator (Tüpfelrk.). Hier muß das $PbSO_4$ mindestens 10 Minuten mit NH_4OCOCH_3 gekocht werden, sonst wird zu wenig gefunden. Verunreinigungen haben keinen Einfluß, nur Ba bedingt stärkere, Sr weniger grobe Verluste. Nach Königs Methode wird das $PbSO_4$ in $PbCO_3$ umgewandelt und dieses alkalimetrisch durch Lösen in überschüssiger titrierter HNO_3 und Messung des Überschusses mit Alkali bestimmt. Hier bedingt die Ggw. von Ba, Sr oder Ca bedeutende Fehler, indem zuviel HNO_3 verbraucht wird. Bei der Oxalat- oder Permanganatmethode wird $PbSO_4$ im Prinzip in NH_4Cl-Lsg. zur Lsg. gebracht und aus derselben durch Aluminiumfolie Pb als solches gefällt, wieder mit HNO_3 (1 : 2) unter gelinder Erwärmung gelöst, die Lsg. mit starker NaOH ganz schwach alkalisch gemacht, mit kalt gesättigter Oxalsäurelsg. gefällt, der gewaschene Niederschlag mit H_2SO_4 gelöst und die heiße Lsg. mit $KMnO_4$ titriert. Die Methode ist zu umständlich, da sich das schwammige Pb schlecht auswäscht und leicht vom Al-Blech abfällt. Nach der Bichromatmethode wird am besten aus der sauren Ammoniumacetatlsg. das Pb als $PbCrO_4$ mit überschüssigem $K_2Cr_2O_7$ gefällt, gut gewaschen und im Filtrate der Überschuß des Bichromats entweder mit einer Lsg. von Mohrschem Salze oder jodometrisch bestimmt. Verunreinigungen haben schädlichen

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 41, 653—674.

Einfluß, es wird zuviel gefunden. Bei der Ferrocyankaliummethode endlich führt man $PbSO_4$ in $PbCO_3$ durch $(NH_4)_2CO_3$ über, löst dasselbe in Essigsäure und titriert die Lsg. mit Ferrocyankalium. Als Indicator dient eine Lsg. von Uranylacetat, mit der man Tüpfelrkk. ausführt. Von Verunreinigungen hat nur Bi und Ba einen schädlichen Einfluß, aber die Fehler sind nicht groß. Dagegen ist es nötig, genau die vom Vf. vorgeschriebenen Konzz., die Temperatur von 60° einzuhalten, da sonst bedeutende Abweichungen eintreten. Vf. gibt schließlich der Ferrocyankaliummethode neben der von Alexander den Vorzug, da beide schnell und genau auszuführen sind. Nur haben beide den Nachteil, daß eine Tüpfelprobe auszuführen und eine Korrektur anzubringen ist. Verunreinigungen haben den geringsten Einfluß bei der Ferrocyankaliummethode. *Ltm.*

H. Svoboda. Die Bleibestimmung in Pilz-Ofenschlacken [1]). — 10 g staubfein gepulverte Schlacke wird mit 10 g W. angerührt, dann werden 50 ccm konz. HCl zugesetzt, dann 30 bis 40 ccm W. Durch Erhitzen zum Sieden wird der gebildete H_2S ausgetrieben. Durch $KClO_3$-Zusatz wird oxydiert, dann wird so lange erhitzt, bis alles Cl ausgetrieben ist. Man filtriert, wäscht gut mit heißem W. aus und fällt im Filtrate das Pb durch Zusatz von 20 g feinkörnigem, Pb-freiem Zn aus. Nach Stehenlassen über Nacht wird filtriert und ausgewaschen. Filter samt Niederschlag, der aus Pb und überschüssigem Zn besteht, wird mit HNO_3 behandelt. Die Lsg. wird auf 250 ccm gebracht und in 200 ccm Pb als $PbSO_4$ bestimmt. *Gailitzer* Schlacken enthielten 1,64 bis 4,19 Proz., *Mießer* Schlacken 2,39 bis 4,79 Proz. Pb. *Ltm.*

R. C. Cowley und J. P. Catford. Die titrimetrische Bestimmung von Bleisalzen [2]). — Die titrimetrische Bestimmung von *Bleisalzen* durch Fällung mit H_2SO_4 oder Oxalsäure ist viel weniger genau als die gewichtsanalytische zum Teil auch deshalb, weil sich der Endpunkt der Rk. sehr schlecht erkennen läßt. Vf. empfiehlt deshalb, Pb-Salze durch Oxalsäure zu fällen und das gefällte Pb-Oxalat mit $KMnO_4$, nachdem es mit H_2SO_4 zers. wurde, zu titrieren. Vf. gibt die Bedingungen an, unter denen diese Methode genaue Resultate liefert. *Ltm.*

Otto Mühlhaeuser. Untersuchung amerikanischer Weichbleibleche [3]). — Vf. hat drei Sorten amerikanischen *Weichbleies* analysiert. Sie enthalten nur geringe Mengen, nicht über 0,15 Proz. Verunreinigungen, und zwar bestehen diese Verunreinigungen zum größten Teile aus Cu, einem für die Verarbeitung des Bleies zu Bleikammern nach Lunge nützlichem Metall, während von den schädlichen Metallen nur sehr geringe Mengen (am meisten noch von Ni) vorhanden sind. Das untersuchte Metall ist also für Verarbeitung zu Bleikammern ein vorzügliches Material. *Ltm.*

F. W. Küster, Ph. Siedler und A. Thiel. Analyse von Hartblei durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes [4]). — Da die bisher für die Analyse von *Hartblei* angewendeten Methoden für technische Zwecke recht zeitraubend sind, ja selbst die elektrolytische Bestimmung

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **50**, 583—584; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 1434. — [2]) Pharm. J. [4] **15**, 149—150. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 758—759. — [4]) Chemikerzeit. **26**, 1107—1108.

des *Antimon*gehalts aus einer Sulfosalzlsg. lange Zeit erfordert und nicht einmal genau ist (bis zu 2 Proz. und mehr Differenzen), so haben die Vff. versucht, durch Bestimmung der D. der Legierung ihre Zus. zu ermitteln. Schon Faunce hatte diese Methode vorgeschlagen, sie ist aber als höchst ungenau von den Technikern verworfen worden, und zwar hat dies seinen Grund darin, daß die Hartbleistücke meist Hohlräume enthalten. Die Vff. haben nun gefunden, daß durch Schmelzen und so geleitetes Erkalten der Schmelze, daß die Erstarrung langsam von einer Seite zur anderen fortschreitet, die Bildung von Hohlräumen sicher vermieden und eine Bestimmung der D. und damit des Antimongehalts mit einem Fehler, der höchstens 0,08 Proz. des Sb-Gehaltes beträgt, möglich wird. Da die von Faunce gegebenen Tabellen zur Berechnung des Sb-Gehaltes aus der D. nicht genau sind, stellen die Vff. eine Neubearbeitung derselben in Aussicht. *Lim.*

F. Clowes. Die chemische Veränderung, welche beim Eintauchen von Blei in destilliertes Wasser hervorgerufen wird [1]). — Gewöhnliches destilliertes W. wirkt auf *Blei* so ein, daß ein Teil in Lsg., ein Teil aber auch in Suspension geht, aber auch der gelöste Teil wird von einem Filter zurückgehalten. Dieser letztere Anteil hat die Zus. $3 PbCO_3 . Pb(OH)_2$. Besondere Versuche zeigten, daß sicher zunächst der Sauerstoffgehalt des W., zu dem dann der CO_2-Gehalt hinzukommt, auf das Blei einwirkt. Ein von gelösten Gasen befreites W. reagiert nur in minimaler Weise mit dem Metalle. In Glasgefäßen erhitztes W. erhält niemals wieder dieselbe Wirksamkeit wie nicht so vorbehandeltes W., da die gelösten Silikate die Rk. hindern; daher ist die Wirksamkeit um so geringer, je löslicher das verwendete Glas ist. Auch in Glaskühlern kondensiertes destilliertes W. ist weniger wirksam als solches, welches durch Cu-Gefäße destilliert wurde. H_2SO_4 und Sulfate begünstigen die Einw. des W. sehr stark, auch $Ca(OH)_2$ in höherer Konz., weniger dagegen l. Carbonate. *Lim.*

Stanislav Růžička. Systematische Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Bleies durch das Wasser [2]). — Der Vf. hat festgestellt, daß die Einw. von Lsgg., die nur ein Salz enthalten, auf *metallisches Blei* unabhängig von dem Kation des betreffenden Salzes, dagegen abhängig von dem Anion desselben ist. Gegenüber reinem W. wirken stärker auf Pb ein die Nitrate (oder bei bestimmten Konzz. wenigstens gleich stark), der Angriff auf das Pb wird herabgesetzt und zwar in steigendem Maße in der Reihenfolge der Aufzählung durch Chloride, Sulfate und Carbonate. Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch bei Lsgg. von Salzgemischen. Daher bewirkt jedes folgende Salz eine Herabsetzung der Einw. des vorhergehenden Salzes. CO_2 wirkt in allen Fällen ebenso wie Carbonatlsg. Dagegen hat der Zusatz eines Nitrates zu den folgenden Salzen stets eine Erhöhung des Bleiangriffes zur Folge, auch der Zusatz eines Chlorides zum Carbonat hat eine analoge, wenn auch schwächere Wirkung; denn wenn das letztere stark überwiegt, wird diese aufgehoben. Pb mit immer neuen Mengen Carbonatlsg. zusammengebracht, gibt immer geringere Mengen an die Lsg. ab. Daran

[1]) Chem. News **85**, 130—131; **86**, 168. — [2]) Arch. Hyg. **41**, 23—45; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 131—132.

ändert sich nichts, wenn die Lsg. außer Carbonat noch Nitrat enthält; doch muß Carbonat stark überwiegen, denn wenn dessen Menge fällt, steigt die Einw. der Fl. stark an. Organische Substanzen verhalten sich verschieden: Auszüge von Grasblättern, Rettigblättern und Fischfleisch setzen in fallender Stärke in der Reihenfolge der Aufzählung die Einw. des W. und von Salzlsgg. herab, ein Auszug von Torf erhöht dieselbe. Also wird der Angriff des W. auf Pb am meisten herabgesetzt durch CO_2, Carbonate und Grasblätteraufguß. Am stärksten ist der Bleiangriff bei Luftzutritt zur Fl. Der Mechanismus der Rk. der Fll. auf das Pb ist der, daß sich zunächst wohl $Pb(OH)_2$ (oder $PbCO_3$?) bildet. Wenn dieses sich mit den betreffenden Anionen der einwirkenden Salzlsgg. zu schwer l. Pb-Salz umsetzt, so hört die Einw. bald auf, da dieses Pb-Salz als Überzug das Pb vor weiterem Angriff schützt (vor allen Dingen CO_3''). Können dagegen l. Salze gebildet werden (namentlich NO_3'), so entsteht nicht in dem Maße, wie bei reinem W. oder den vorher genannten Salzen eine schützende Schicht, und die Einw. schreitet immer weiter fort. Ähnliche Wirkungen müssen auch bei den organischen Stoffen, die zur Untersuchung kamen, vorliegen. Die Bestimmung des Bleies geschah kolorimetrisch. *Ltm.*

R. W. Emerson MacIvor. Über Bleisuboxyd [1]). — Vf. fand, daß durch die gewöhnliche Darstellungsmethode des *Bleisuboxyds*, welche in der Erhitzung von Bleioxalat unter Abschluß der Luft auf 300° besteht, stets ein zu hoher Pb-Gehalt des Prod. gefunden wird. Die Rk. soll nach der Gleichung: $2 PbC_2O_4 = Pb_2O + CO + 3 CO_2$ erfolgen, aber leicht wirkt das CO, namentlich, wenn die Temperatur gegen Ende der Rk. über 300° steigt, reduzierend auf Pb_2O ein. Dies kann vermieden werden, wenn die Erhitzung im CO_2-Strome auf 300° oder besser ein wenig unter dieser Temperatur gehalten wird. Pb_2O ist ein mattschwarzgraues Pulver, welches, an trockener Luft unveränderlich, beim Erhitzen auf 350° sich unter Spaltung in $PbO + Pb$ grünlichgrau färbt. W. zers. es nicht, wohl aber verd. Alkalien und Säuren unter Lsg. von PbO und Zurücklassung von Pb. *Ltm.*

Dr. K. Peters in Jugenheim an der Bergstraße. Verfahren zur Herstellung eines zur Überführung in Bleiweiß besonders geeigneten Bleihydroxyds. [D. R.-P. Nr. 133316] [2]). — Aus *Bleisalzlsgg.* wird das *Bleihydroxyd* statt mit Ätzalkalien mit Ammoniak ausgefällt. *Gthr.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 133379 [3]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 124512] [4]). — Das Verfahren des Hauptpatents [4]) ist dahin abgeändert, daß man die Kathode durch ein Diaphragma von der Anode trennt und den Anodenraum schwach alkalisch hält, indem man das an der Kathode entstehende Alkali von Zeit zu Zeit der Anodenflüssigkeit zusetzt. *Gthr.*

K. Elbs und J. Forssell. Über das Verhalten des Bleies als Anode in Natriumhydroxydlösungen und die Elektrolyse bleioxydhaltiger Natriumhydroxydlösungen [5]). — Elektrolysiert man Natronlauge unter

---

[1]) Chem. News 86, 192. — [2]) Patentbl. 23, 1332. — [3]) Daselbst, S. 1272. — [4]) Daselbst 22, 1544; JB. f. 1901, S. 504. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 760—772.

Anwendung einer blanken *Blei*anode, so gehen, solange dieselbe blank bleibt, $Pb^{\cdot\cdot}$ von dort in Lsg. Erst wenn die Lsg. mit Pb gesättigt ist, tritt derselbe Vorgang wie an unangreifbaren Anoden ein. Wird eine auf diese Weise mit Pb gesättigte NaOH-Lsg. unter Anwendung von Pt-Anoden, die mit einer gleichmäßigen PbO_2-Schicht überzogen wurden, elektrolysiert, so nimmt die Bildung von PbO_2 bei gleichbleibender Temperatur mit Zunahme der Stromdichte ab, indem schließlich ein gelber Niederschlag von der Anode herabsinkt, der aus PbO besteht. Steigerung der Temperatur begünstigt in hohem Grade die Bildung von PbO_2. Da neben PbO_2 auch PbO und O entstehen, läßt sich die Rk. nur durch Entladung bleihaltiger Anionen erklären, und PbO_2 muß durch einen sekundären Vorgang entstehen. Da aber die Stromausbeute an PbO_2 und PbO über 100 Proz. beträgt, so muß man annehmen, daß nicht allein PbO_2'', sondern sogar in der Überzahl $HPbO_2'$ entladen werden. Die Messung der Zersetzungsspannungen bleioxydhaltiger Natronlauge an einer Platinanode ergab in absolutem Werte das Einzelpotential 0,890 Volt, welches mit steigender Temperatur abfällt. Die zur Abscheidung von PbO und O erforderliche Spannung beträgt an einer mit PbO_2 überzogenen Platinspitze absolut im Mittel 1,084 Volt, d. h. ist derjenigen Spannung gleich, die zur Entladung der übrigen Sauerstoffsäureanionen auf einer Pt-Anode nötig ist. Die Zersetzungsspannung einer Pb-haltigen Natronlauge an einer PbO_2-Anode beträgt als Einzelpotential 0,551 Volt, bei Verwendung von reiner Natronlauge 0,584 Volt. Die Vff. nehmen an, daß erst bei 0,890 Volt PbO_2 gebildet wird, und daß der Strom, der zwischen 0,551 und 0,890 Volt hindurchfließt, als ein Reststrom zu betrachten ist, der durch Okklusion von Sauerstoff durch die PbO_2-Anode zustande kommt. Die Messung der Polarisationsspannung von PbO_2|PbO-haltiger NaOH gegen Pb|$Pb(NO_3)_2$ hat einen Wert in absolutem Maße von 0,591 Volt gegeben. Es hat sich also wieder gezeigt, daß die EMK dieser Kombination um 0,3 Volt tiefer liegt, als die Spannung, bei der PbO_2 gebildet wird. Daraus schließen die Vff., daß die Bildung von PbO_2 und die Rückbildung von $Pb^{\cdot\cdot}$ hieraus in alkalischer Lsg. kein reversibler Prozeß ist. *Ltm.*

K. Elbs. Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Ammoniumplumbichlorids [1]. — Es ist nicht möglich, durch Elektrolyse von HCl bestimmter Konz. und Verwendung von Pb-Anoden, auch wenn der Elektrolyt Alkalichloride enthält, komplexe *Plumbichloride* zu gewinnen, da Pb wesentlich als $Pb^{\cdot\cdot}$ in Lsg. geht. Auf chemischem Wege läßt sich ein solches Salz auch nur in geringer Ausbeute gewinnen. Dagegen ist es dem Vf. gelungen, eine Lsg. von $PbCl_4$ zu erhalten, als er eine Anode aus Kohle und darüber eine aus Pb anordnete und $^3/_5$ des Gesamtstromes mit einer Stromdichte von 4 Amp. pro qdm der Kohleanode und $^2/_5$ des Stromes mit 3 Amp. pro qdm der Pb-Anode zuführte. Die an der Pb-Anode entstehenden $Pb^{\cdot\cdot}$ fallen nach unten und reagieren mit dem an der Kohleanode nascierenden Chlor. Wenn man der Fl. NH_4Cl, Pyridinchlorhydrat oder salzsaures Chinolin zusetzt, so kann man die Komplexsalze direkt als gelbe Salze kristallisiert erhalten. Das Chinolinplumbichlorid, das am wenigsten l., kann man so-

[1] Zeitschr. Elektrochem. 8, 512—514.

gar zur Ausbeutebestimmung benutzen. $(NH_4)_2PbCl_6$ ist von $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ kaum zu unterscheiden. Die Chloride sind sehr beständig: das Ammoniumsalz zers. sich bei 220°, das Pyridinsalz bei 212°, das Chinolinsalz bei 167°. Die komplexen Chloride zerfallen beim Verdünnen mit W. *Ltm.*

F. Giolitti. Über die Perjodate des Bleies und des Kupfers [1]). — Vf. hat eine Reihe von *Perjodaten* des *Bleies* und *Kupfers* dargestellt, zum Teil auch in der Absicht, die Basizität der Überjodsäure zu bestimmen. Nach Rammelsberg und anderen Forschern soll bei Umsetzung von $Pb(NO_3)_2$ mit Dinatriumperjodat, welches in einer möglichst geringen Menge verd. HNO_3 gelöst ist, bis zur vollständigen Fällung das Salz $Pb_3J_2O_{10}.2H_2O$ entstehen. Vf. hat aber meist das Salz $PbHJO_5$ erhalten. Dieses bildet sich auch, wenn man eine Lsg. von K_2HJO_5 in der Kälte mit einer schwach mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von Bleiacetat so lange behandelt, als noch eine Fällung entsteht. Der voluminöse, weiße Niederschlag nimmt nach dem Waschen und Trocknen (über CaO) schließlich eine kristallinische Beschaffenheit an, unl. in W., l. in verd. HNO_3 unter Zers. Bei 130 bis 140° verliert er H_2O und geht in $Pb_2J_2O_9$ über. $PbHJO_5.H_2O$ entsteht, wenn man zur Rk. mit Bleiacetat an Stelle von K_2HJO_5 eine Lsg. von Überjodsäure anwendet; amorphes, weißes Pulver, unl. in W., schwer l. in verd. HNO_3, verliert bei 100 bis 110° unter leichter Gelbfärbung sein H_2O. Wird $PbHJO_5$ anhaltend mit W. gekocht, die entstandene saure Lsg. dekantiert und wiederholt durch kochendes W. ersetzt, so färbt sich die Substanz graubraun. Das entstandene, bei 100 bis 105° getrocknete Prod. ist Pb_2HJO_6. Kocht man eine Lsg. von $PbHJO_5$ in verd. HNO_3 mit frisch gefälltem PbO, so löst sich dieses, und aus der Lsg. scheidet sich $Pb_3J_2O_{10}.H_2O$ als schweres, weißes Kristallpulver aus, unl. in W., l. in verd. HNO_3, verliert bei 120 bis 130° sein Kristallwasser. $Pb_3J_2O_{10}$ entsteht beim Kochen von $PbHJO_5$ mit einer schwach essigsauren Lsg. von $Pb(OCOCH_3)_2$ im Überschuß als gelber Körper. Wird eine Lsg. von $Cu(OCOCH_3)_2$ mit einer solchen von K_2HJO_5 versetzt, solange noch eine Fällung eintritt, so hat der grüne Niederschlag nach dem Dekantieren mit W. und Trocknen über CaO die Zus. Cu_2HJO_6, unl. in W., ll. in verd. HNO_3. Wird dieses Salz auf 110 bis 120° erhitzt, so entsteht aus demselben unter Abgabe von W. $Cu_4J_2O_{11}$, gelbbraunes Pulver. Wenn eine Lsg. von Kupferacetat mit einem Überschuß von Überjodsäure behandelt wird, so löst sich der zuerst gebildete Niederschlag von Cu_2HJO_6 beim Erhitzen vollkommen auf. Beim Abkühlen scheidet sich $Cu(JO_4)_2$ in himmelblauen, glänzenden Kristallen aus. Wird in der Kälte eine Lsg. von K_2HJO_5 mit einem großen Überschusse einer Lsg. von $Cu(OCOCH_3)_2$ behandelt, der Niederschlag in möglichst wenig NH_3 gelöst, und die Lsg. zum Sieden erhitzt, so bildet sich ein grüner Niederschlag von $Cu_5J_2O_{12}.7H_2O$, unl. in W., l. in verd. HNO_3. Das Salz verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, bei 200° wird es wasserfrei. $Cu_5J_2O_{12}.3H_2O$ entsteht, wenn eine Lsg. von Cu_2HJO_6 in verd. HNO_3 mit überschüssigem, frisch gefälltem, reinem, in W. aufgeschlämmtem CuO gekocht wird, als gelbgrünes Pulver. Bei 160° wird es wasserfrei, unl.

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II, 340—354.

in W., l. in verd. HNO_3. Wegen der großen Unterschiede in der Zus. der Blei- und der Kupfersalze der Überjodsäure, die auch noch wesentlich von den entsprechenden Silbersalzen abweichen, weist Vf. mit Recht darauf hin, daß es unmöglich ist, aus der Zus. der Schwermetallsalze der Überjodsäure auf deren Basizität zu schließen. *Ltm.*

Franz Fischer. Verhalten von Bleianoden in Phosphorsäure. (Vorläufige Mitteilung[1]). — Vf. hat gefunden, daß in einer Lsg. von Phosphorsäure (D. = 1,02) unter Verwendung glatter Bleibleche als Elektroden bei einer Stromdichte von 0,05 Amp. pro qcm oder bei etwas höherer Stromdichte unter Anwendung von Bleifilzelektroden nach 24 Stunden eine goldgelbe bis weinrote Lsg. auftritt, die mit H_2O_2 Sauerstoffentwickelung und Plumbophosphat, mit $FeSO_4$ Plumbosalz und Ferrisalz, mit HCl Chlorentw., mit KJ Ausscheidung von Jod und PbJ_2 gibt. Nicht zerstörend wirkende Säure- oder Salzlsgg. fällen ein zitronen- bis orangegelbes Salz aus, das sich in H_3PO_4 wieder löst, durch längeres Dekantieren mit W. braunes PbO_2 gibt, welches sich ebenfalls in H_3PO_4 wieder löst. NH_3 und Alkalien fällen die Lsg. erst, dann zers. sie das Salz. Es handelt sich also offenbar um die kolloide (der Ref.) Lsg. eines Plumbiphosphates. Dieses tritt auch manchmal an den Anodenplatten der Akkumulatoren auf, wenn die H_2SO_4 derselben H_3PO_4 enthält. *Ltm.*

Arthur Henry Eyles, Henry Staples Rapelyc und Addison Applegate in Mount Vernon, Westchester, New York. Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonat oder Bleisulfat. [D. R.-P. Nr. 127460][2]). — Geschmolzenes, zerstäubtes *Pb* wird in einen heiße Luft enthaltenden Raum geblasen und fällt dort nach der Oxydation in angesäuertes W. Auf diese Weise soll das in verschiedenen Oxydationsformen befindliche Pb reaktionsfähig erhalten werden. Das Oxydgemisch wird dann in mit heißer Luft beschickten, sich drehenden Behältern in reines *PbO* verwandelt, das mit CO_2 bzw. H_2SO_4 in *Bleiweiß* bzw. *Bleisulfat* übergeführt wird. *Gthr.*

R. Haack in Godesberg a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß. [D. R.-P. Nr. 133425][3]). — *Bleioxyde* werden mit *Ammoniumacetatlsg.* in dem Verhältnis von 100 Tln. Bleioxyd auf 9,5 Tle. NH_3 an Essigsäure gebunden und erhitzt, solange NH_3 entweicht. Die Lsg., die das Pb zu $^1/_3$ als normales, zu $^2/_3$ als basisches Acetat enthält, wird dann mit Ammoniumcarbonat gefällt. *Gthr.*

R. D. Hall. Bleirhodanid[4]). — Vf. hat Liebigs Angabe, daß neutrales *Bleirhodanid* aus gelb gefärbten Kristallen bestehe und durch Kochen mit W. in ein basisches in W. unl. Salz zers. werde, nicht bestätigen können. Durch Umsetzung zwischen $Pb(NO_3)_2$ und KSCN können große, farblose, monokline Kristalle erhalten werden, die durch Umkristallisieren aus heißem W. gereinigt werden können. In 100 Tln. heißem W. lösen sich 3,3 Tle. des Salzes, bei 23° in 100 Tln. W. 0,69 Tle. Auch langes Sieden zers. das neutrale Salz nicht, das basische Salz Pb(OH)(SCN) kann nur durch Umsetzung einer Lsg. von basischem

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 398. — [2]) Patentbl. 23, 363. — [3]) Daselbst, S. 1332. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 570—573.

Bleiacetat mit KSCN als weißer Niederschlag erhalten werden; wl. in heißem W., kann aber auch aus heißem W. umkristallisiert werden und bildet dann feine Nädelchen. Seine Löslichkeit liegt zwischen der des $PbCl_2$ und der des $PbCrO_4$. Vf. hat nun festzustellen versucht, ob die gelbe Farbe des Liebigschen Salzes und die Zers. desselben durch heißes W. vielleicht durch Verunreinigung mit einem anderen Salze verursacht sein könnte. Zwar wird $Pb(SCN)_2$ schon durch sehr geringe Mengen von Bi gelb gefärbt, und zwar färbt auch Ggw. von Fe das Salz gelb, durch Umkristallisation ist es aber stets rein zu erhalten. Demnach war es dem Vf. auch nicht möglich, ein Doppelrhodanid von Blei und Wismut darzustellen. *Ltm.*

Fernand Ducatte. Darstellung und Eigenschaften der Chloro-, Bromo- und Jodosulfobismutite des Bleies [1]). — Schmilzt man im CO_2-Strome Bi_2S_3 mit gleichen Mengen $PbCl_2$ bzw. $PbBr_2$ bzw. PbJ_2 oder die nötigen Mengen der Halogenosulfide des Wismuts mit PbS und Bi_2S_3 zusammen, so bilden sich nach dem Abkühlen in dem Regulus Hohlräume, die mit schönen Kristallen ausgekleidet sind, welche leicht isoliert werden können. Diese Kristalle bestehen aus den *Chloro-*, *Bromo-* bzw. *Jodosulfobismutiten des Bleies*: $PbS.Bi_2S_3.2BiSCl$; $PbS.Bi_2S_3.2BiSBr$; $PbS.Bi_2S_3.2BiSJ$, nadelförmige, stahlgraue bis zu 5 mm lange Kristalle, D. = 6,42 bzw. 6,50, bzw. 6,59, unl. in kaltem W., von heißem W. zers. unter Lsg. der Bleihalogenide, bzw. Abscheidung von PbO. Säuren entwickeln H_2S. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, oxydieren sie sich bei Dunkelrotglut zu SO_2, Wismuthalogeniden und Oxyden von Pb und Bi. *Ltm.*

Kupfer.

Jacob Egli. Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden [2]). — Nach einer Einleitung über die Geschichte der technisch versuchten *elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden* direkt aus dem Erze untersucht der Vf. die elektrolytische Auslaugung von Schwefelkupferverbb. durch verschiedene Fll. Künstlich dargestellter Kupferglanz Cu_2S wurde gekörnt und entweder in eine Pfeifen- oder eine Korbelektrode gebracht, welche als Anode diente; die Kathode bestand aus Platin oder Cu und war von der Anode durch ein Tondiaphragma getrennt. Als Elektrolyt diente zunächst H_2SO_4 von maximaler Leitfähigkeit (D. = 1,225). Dabei stellte sich heraus, daß zunächst die Rk. $Cu_2S + SO_4'' = CuS + CuSO_4$ vor sich geht, und dann $CuS + SO_4'' = CuSO_4 + S$, wobei der sich ablagernde Schwefel einen bedeutenden Übergangswiderstand bildet, der die Klemmenspannung in der Laugezelle ansteigen läßt. Hand in Hand hiermit geht ein bedeutender Abfall der Stromausbeute. Dies ist namentlich bei kleiner Stromdichte und niederer Temperatur der Fall, aber auch bei Erhöhung dieser Bedingungen bleibt die Klemmenspannung nicht so konstant, wie es für einen technischen Betrieb nötig ist. Danach hat Vf. versucht, aus dem Erze erst kathodisch den Schwefel auszulaugen,

---

[1]) Compt. rend. 134, 1061—1063. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 18—85.

indem er als Elektrolyten Natronlauge (4,5fach normal) verwendete. Die Stromausbeute ist um so besser, je kleinere Stromdichte angewendet wird, aber im Verlaufe der Extraktion sinkt dieselbe immer weiter herab, weil an den Stellen, an denen sich Cu gebildet hat, H-Entw. einsetzt. Deshalb ist eine vollkommene Schwefellaugung unrationell. Das so teilweise von S befreite Erz eignet sich zwar nun besser zur anodischen Laugung mit H_2SO_4 als Elektrolyt, indem die Spannung konstant bleibt, aber die Stromausbeute steigt nicht über 60 Proz., bedingt durch die Ggw. von Schwefelkupfer im zu laugenden Kupfer, wie besondere Versuche zeigten. Vf. benutzte dann zur anodischen Laugung des künstlichen Kupferglanzes und einmal auch natürlichen Kupferkieses Salzsäure. Hierbei zeigte es sich, daß durch das an der Anode entstehende Chlor Cu_2S in CuS übergeht und dieses dann gelöst wird unter Oxydation des S zu H_2SO_4 und Bildung einer Lsg. von Cu_2Cl_2 und $CuCl_2$ von dunkelbrauner Farbe. Die Klemmenspannung bleibt dabei ziemlich konstant, wenn die an der Anode entstehende Lsg. von derselben entfernt wird. Die Stromausbeute beträgt 130 bis 140 Proz. im Vergleich zu dem im Cu-Voltameter abgeschiedenen Cu, da $Cu^{\cdot}$ neben $Cu^{\cdot\cdot}$ entladen werden, und zwar ist sie unabhängig von Stromdichte und Säurekonz. Sie sollte, da sich Cu zu 53 Proz. als Cu_2Cl_2 in der Lsg. befindet, theoretisch 153 Proz. betragen, doch treten Verluste infolge Bildung von freiem Chlor, welches zum Teil entweicht, auf. Vf. hat dann die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus Lsgg. von $CuCl_2$ studiert. $CuCl_2$ löst das auf der Kathode niedergeschlagene Cu; die gelöste Menge, die in besonderem Gefäße bestimmt wurde, durch welches ebenso wie durch das Elektrolysiergefäß der Elektrolyt zirkulierte, ist um so größer, je stärker der Elektrolyt durch Rühren bewegt wird, kann sogar die abgeschiedene Menge um ein Vielfaches übersteigen, dagegen wächst die Reinheit des abgeschiedenen Cu mit der Rührgeschwindigkeit. Bei den folgenden Versuchen wurde nicht gerührt, im übrigen blieb die Anordnung dieselbe. Der Einfluß zugesetzter HCl war so, daß die Stromausbeute an abgeschiedenem Cu zunächst unter Null abfällt, dann aber ganz langsam ansteigt; die Stromausbeute, die sich aus abgeschiedenem plus im Lösegefäß gelösten Cu ergibt, steigt stark wieder bis über das Doppelte des im Voltameter abgeschiedenen Cu an, um schließlich annähernd konstant zu bleiben. Das hat darin seinen Grund, daß mit wachsender Konz. des Elektrolyten an HCl das an der Kathode entstehende Cu_2Cl_2 immer leichter gelöst wird, also auch immer schneller sich nachbildet. Dann werden aber auch steigende Mengen $Cu^{\cdot}$ entladen bis zu einem Maximum, das konstant bleibt. Die Reinheit des ausgeschiedenen Cu wächst mit steigendem HCl-Gehalt des Elektrolyten. Das Bild, das bei NaCl-Zusatz zum $CuCl_2$-Elektrolyten sich bietet, ist im allgemeinen das analoge eines HCl-Zusatzes, nur ist im ganzen die Stromausbeute an ausgeschiedenem Cu viel größer und erreicht bei größerer NaCl-Konz. des Elektrolyten beinahe die Höhe des im Voltameter abgeschiedenen Cu; die Stromausbeute an gelöstem plus abgeschiedenem Cu steigt wegen der Entladung von $Cu^{\cdot}$ wieder über die des Voltameters bis zu einem Maximum, das konstant bleibt, jedoch lange nicht so hoch, wie bei HCl-Zusatz. Mit wachsendem NaCl-Zusatz nimmt die Reinheit des abgeschiedenen Cu zu, schließlich ist es aber

nicht mehr dicht, sondern kristallinisch. Mit steigender Konz. der $CuCl_2$-Lsg. fällt die Stromausbeute an ausgeschiedenem, metallischem Cu stetig ab, bis auf Null, da schließlich nur Cu_2Cl_2 abgeschieden wird. Der $CuCl_2$-Gehalt des Elektrolyten ist somit niedrig zu halten, darf aber auch nicht zu klein sein, weil sonst das Cu schwammig sich ausscheidet. Der Temperatureinfluß ist so, daß mit steigender Temperatur die Stromausbeute an ausgeschiedenem Cu und die Reinheit desselben immer schlechter wird, aber Zimmertemperatur ist am günstigsten, da bei niedrigerer Temperatur das Cu schwammig sich ausscheidet. Mit steigender Stromstärke wächst zunächst die Stromausbeute an Cu, sobald dieselbe aber zu hoch steigt, wird auch H ausgeschieden, außerdem wird Cu schwammig. Als vorteilhaftester Elektrolyt erwies sich schließlich ein solcher von der Zus. 0,1 Mol. $CuCl_2$, 0,1 Mol. HCl, 0,4 Mol. NaCl im Liter. Die Reinheit ist um so größer, je kleiner die Stromdichte gewählt wird, dann fällt aber auch die Stromausbeute an abgeschiedenem Cu von 89,4 Proz. bei 0,12 Amp. pro 15 qcm auf 52 Proz. bei 0,06 Amp. ab. Die Reinheit steigt von 99,90 Proz. auf 99,98 Proz. *Ltm.*

Constantin Jean Tossizza in Paris. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. [D. R.-P. Nr. 128486][1]). — Die Elektrolyse geht in der Kälte mit unl. Anoden vor sich, die sich in Berührung mit schwefliger Säure befinden, um deren depolarisierende Wirkung auszunutzen. Hierbei wird eine Spannung von 0,8 Volt eingehalten. *Gthr.*

Gustav Kroupa. Ein neuer Prozeß der Kupfergewinnung auf nassem Wege[2]). — Neill hat in Nordamerika eine neue Methode zur Gewinnung des *Kupfers* aus den Erzen auf nassem Wege ausgearbeitet, über die Vf. berichtet. CuO und $CuCO_3$ (und in das erstere können sulfidische Cu-Erze durch Abrösten übergeführt werden) werden durch überschüssige SO_2 zu einem offenbar sauren Cuprosulfit gelöst, welches beim Kochen der Lsg. sich zers. unter Bildung eines dunkelroten, kristallinischen Niederschlages, eines Cuprocuprisulfits mit 49,1 Proz. Cu, welches, da es sehr rein ist, sofort auf Cu verschmolzen werden kann, ohne daß verschlackende Zusätze gemacht zu werden brauchen. Beim Kochen der Lsg. des Sulfits bleibt aber $^1/_5$ des Cu als $CuSO_4$ in Lsg., welches durch die gerade für $CuSO_4$ berechnete Menge Fe vollständig gefällt werden kann, da alle Fe-Salze in der Lsg. als Ferrosalze zugegen sind. Bei diesem Verfahren ist noch besonders von Vorteil, daß SO_2 andere Oxyde nur in sehr geringem Maße löst. *Ltm.*

George L. Heath. Die Lake-Superior-Schmelzprobe für Kupfer[3]). — Am Lake-Superior wird der *Kupfergehalt* der Erze, welche Cu als Metall, Oxyd oder Carbonat enthalten, aber vollständig schwefelfrei sind, durch Ausschmelzung des Metalles bei Ausschluß der oxydierenden Wirkung der Luft unter Mischung des Erzes mit schlackenbildenden und reduzierenden Agenzien und Wägung des Metallregulus bestimmt. Die Zuschläge richten sich natürlich ganz nach der das Cu begleitenden Gangart; ist dieselbe sehr SiO_2-reich, so wird Fe_2O_3, ist sie sehr eisen-

[1]) Patentbl. 23, 404. — [2]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 50, 387—389; Ref. Chem. Centr. 73, II, 549. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 699—708.

reich, so wird Sand zugemischt. Borax, Na_2CO_3 und Weinstein bilden stets einen integrierenden Bestandteil des Zuschlages. Die Schlacke nimmt ein wenig Cu auf, welches durch besondere Versuche in Abrechnung gebracht wird. Oft wird auch alte, von früheren Proben aufbewahrte Schlacke zugemischt, wenn das Material selbst nicht genug Schlacke bildet, um den Metallregulus vollkommen zu bedecken und so vor Oxydation zu schützen. Vf. beschreibt genau die Einzelheiten des anzuwendenden Ofens und der ganzen Probe. *Ltm.*

George E. Perkins. Die Bestimmung des Kupfers durch Aluminiumfolie [1]). — Vf. empfiehlt folgende Änderung der *Kupferbestimmung* nach Low. Cu wird wie üblich in Lsg. gebracht, dann setzt man H_2SO_4 hinzu und dampft ab, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen. Dann verd. man auf das etwa fünffache Vol. und fällt Cu aus dieser Lsg. durch Aluminiumblechabschnitte. Der Cu-Niederschlag, der nach fünf Minuten langem Kochen vollständig ist, wird nun aber nicht wie bei Low gelöst und mit KCN titriert, sondern auf einem Goochtiegel gesammelt, mit W. und A. gewaschen und getrocknet. *Ltm.*

R. G. van Name. Über den Einfluß von Salzsäure bei der Fällung von Cuprosulfocyanid [2]). — Durch Ggw. von konz. HCl können bei der Fällung von *Cuprisalzen* mit NH_4SCN als *Cuprorhodanid* Verluste eintreten, doch sind dieselben meist unbedeutend, wenn die Säure 0,5 Proz. der Gesamtfl. nicht übersteigt. Auch die Verluste, welche durch mehr konz. HCl oder durch Ammoniumsalze, in denen CuSCN löslicher ist als in W., entstehen würden, können durch stark vermehrten Zusatz von NH_4SCN vermieden werden. Auch ein vermehrter Zusatz von NH_4HSO_3 hat dieselbe Wirkung, da dieses freie Säure neutralisiert, abgesehen von der Bildung von SO_2, die ja zur Reduktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ notwendig ist. Bei sehr starkem Säureüberschuß ist es immerhin ratsam, den größten Tl. derselben durch NH_3 zu neutralisieren. NH_4Cl hindert, wenn nicht zu viel freie Säure gleichzeitig zugegen ist, die vollständige Abscheidung des CuSCN nicht. Bei allen Bestimmungen wurde der Niederschlag in einem Goochtiegel über Asbest filtriert, mit NH_4SCN-Lsg. und A. gewaschen, nachdem er über Nacht in der Fl. gestanden hatte, und dann bei 105° getrocknet. *Ltm.*

R. G. van Name. Die Bestimmung des Kupfers als Cuprorhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen [3]). — Cu kann in saurer Lsg. gut als *Cuprorhodanid* von Bi, Sb, Sn und As getrennt werden. Bei Ggw. von As sind keine besonderen Maßregeln nötig. Bei Ggw. von Bi, Sb, Sn muß, um die Bildung basischer Salze durch Verdünnung zu vermeiden, neben überschüssiger Mineralsäure noch Weinsäure zugesetzt werden. Die Wirkung des Säureüberschusses wird durch einen großen Überschuß des Fällungsmittels, NH_4SCN, paralysiert. Bei Sb und Sn hat der Zusatz von NH_4HSO_3 nicht die Wirkung der Ausscheidung basischer Salze. Dagegen muß bei Bi erst durch einen blinden Vorversuch festgestellt werden, wieviel NH_4HSO_3 zugesetzt werden darf, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Sn soll

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 478. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 30, 122—129; Sill. Amer. J. [4] 13, 20—26. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 92—99; Sill. Amer. J. [4] 13, 138—144.

am besten als $Sn^{····}$ zugegen sein. Ist das nicht der Fall, so setzt man NH_4SCN vor dem Bisulfit zu, wodurch $Sn^{··}$ dem $Cu^{··}$ gegenüber als Reduktionsmittel wirkt. Ist jedoch gar zu viel $Sn^{··}$, mehr als die dem Cu äquivalente Menge, vorhanden, so findet leicht neben der CuSCN-Fällung Schwefelabscheidung statt, die das Gew. des CuSCN zu hoch erscheinen läßt. In dem Falle kann man die S-Abscheidung dadurch vermeiden, daß man vor der Fällung durch ein geeignetes Oxydationsmittel $Sn^{··}$ in $Sn^{····}$ überführt. *Ltm.*

S. W. Parr. Eine Notiz über die maßanalytische Bestimmung von Kupfer [1]. — Die Titration des zunächst gefällten *Cuprorhodanids* mit $KMnO_4$, erst in alkalischer, dann in saurer Lsg., gibt leicht keine scharfe Endrk., weil das in alkalischer Lsg. gebildete Cu_2O nur langsam mit $KMnO_4$ sich umsetzt, so daß beim Ansäuern sich CuSCN zurückbildet, welches erst recht langsam mit $KMnO_4$ reagiert. Vf. hat daher seine Methode dahin modifiziert, daß er das gewaschene CuSCN sowohl mit KOH als NH_3 behandelt, dann sofort mit $KMnO_4$ versetzt, bis auch beim Erwärmen auf 45 bis 55° und einigem Stehen die grüne Farbe der Fl. bestehen bleibt. Dann säuert er mit H_2SO_4 (1 : 1 oder 1 : 2) an und titriert mit $KMnO_4$ bis zur Rosafärbung. Die angeführten Beleganalysen sind sehr genau und geben hierin der elektrolytischen Cu-Bestimmung nichts nach. *Ltm.*

H. A. Guess. Bemerkungen über die Bestimmung des Kupfers durch Kaliumpermanganat [2]. — Vf. fällt das *Kupfer*, welches aus seinen Erzen auf bekannte Weise gelöst und von Pb befreit wurde, mit NaSCN unter Zusatz von schwefliger Säure, nachdem die saure Lsg. erst mit NH_3 neutralisiert und dann mit HCl gerade wieder sauer gemacht worden war, sammelt den Niederschlag auf einem mit HCl und HF extrahierten Filter, zers. denselben, nachdem er sorgfältig ausgewaschen wurde, mit NaOH und wäscht abermals gut mit heißem W. Im angesäuerten Filtrate bestimmt er mit $KMnO_4$ die HSCN. Wegen der geringen Löslichkeit von CuSCN kann nicht der theoretische Faktor der $KMnO_4$-Lsg. reinem Eisen gegenüber angewendet werden, sondern man nimmt den auf reines Cu gestellten Faktor 0,192. Auch für die Einw. des Alkali auf das Filter muß eine Korrektion angebracht werden. Die Methode erfordert dieselbe Zeit wie die übliche Jodidmethode, sie hat vor letzterer keinen Vorteil, wenn Cu-reichere Erze (über 3 Proz.) zu untersuchen sind, zeigt sich ihr aber überlegen bei der Untersuchung weniger reicher Erze. *Ltm.*

F. M. Litterscheid. Maßanalytische Bestimmung des Kupfers mit Jodkalium [3]. — *Cuprisalze* setzen sich bekanntlich mit *Jodkalium* unter Jodabscheidung und Bildung von Cuprojodid um. Fügt man SO_2 zur Lsg., so wird Jod red. zu HJ, welches wieder mit Cuprisalz reagiert, so daß die Rk. vor sich geht: $2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$. Vf. benutzt diese Rk. zur maßanalytischen Bestimmung des Cu, indem er die umgesetzte Menge KJ bestimmt. Zu dem Zwecke wird die neutrale oder schwach saure, am besten schwefel- oder essigsaure, möglichst konz. Cuprisalzlsg. mit einem

[1] Amer. Chem. Soc. J. 24, 580—581. — [2] Daselbst, S. 708—711. — [3] Zeitschr. anal. Chem. 41, 219—227.

nicht zu großen Überschusse von $^1/_{10}$ n-KJ-Lsg. versetzt und längere Zeit zur Vergrößerung des Kornes des Niederschlages stehen gelassen; zu einem aliquoten Teile des Filtrates wird überschüssige $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. zugesetzt und deren Überschuß nach Volhard bestimmt. Zur Bestimmung von Ag neben Cu wird zuerst das Silber am besten aus einer Lsg., die nur etwas freie H_2SO_4 enthält, so titriert, daß man einen Tropfen einer KNO_2-Lsg. (1 : 20) und Stärke zusetzt und mit $^1/_{10}$ KJ-Lsg. bis zur schwachen Blaufärbung versetzt. Die Gesamtfl., oder wenn sehr viel Ag zugegen, das Filtrat wird zur Cu-Bestimmung wie oben benutzt. Wenn auch Bi zugegen ist, wird Ag am besten nach Volhard in einem Tle. der Lsg., in einem anderen nach Entfernung des Ag mit HCl das Bi als BiOCl bestimmt, im Filtrate Cu als CuS gefällt, dieses in wenig HNO_3 gelöst, die Lsg. mit NH_3 übersättigt, mit Essigsäure angesäuert und wie oben titriert. Zur Trennung von Cu und Bi wird Bi zunächst als basisch-kohlensaures Salz abgeschieden, im mit H_2SO_4 angesäuerten Filtrat Cu wie oben titriert. Über die Trennung des Cu von Ni, Zn, Sn ist nichts weiter zu sagen, als daß die salpetersauren Lsgg. der Legierungen mit H_2SO_4 eingedampft werden, um HNO_3 zu entfernen. Pb wird als $PbSO_4$ zuerst abgeschieden. *Ltm.*

Albert H. Low. Die Kupferprobe nach der Jodidmethode [1]). — Der Vf. gibt eine höchst detaillierte und genaue Beschreibung der Bestimmung des *Kupfers* durch Umsetzung eines Cuprisalzes mit KJ. Zur Titerstellung wird reine Cu-Folie in HNO_3 (D. = 1,42) gelöst, die roten Dämpfe zuerst durch Kochen, dann mit Bromwasser zerstört, dann wird Br durch Kochen vertrieben, NH_3 zugesetzt, dann wird gekocht bis zur Niederschlagsbildung, mit Essigsäure angesäuert, mit einem Überschuß von KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärke als Indicator titriert. Bei Prüfung der Erze werden dieselben mit HNO_3 abgedampft und dann mit HCl erhitzt; durch Abrauchen mit H_2SO_4 wird darauf das Blei entfernt. Aus der Lsg. wird dann Cu durch Kochen mit Aluminiumfolie gefällt, um alles sicher zu fällen, noch H_2S zur Lsg. gebracht und der Niederschlag wieder in HNO_3 (D. = 1,42) unter nachfolgender Behandlung mit Bromwasser gelöst. Die Verwendung von Br hat hier außer der Zerstörung der Stickoxyde noch den Zweck, As und Sb in ihre höchste Oxydationsstufe überzuführen, um eine Einw. auf Jod unmöglich zu machen. Die Weiterbehandlung ist dann dieselbe wie bei der Titerstellung der Thiosulfatlsg. Zn und Ag sind ohne Einfluß, ebenso Pb und Bi, mit der Beschränkung, daß die letzteren gefärbte Jodide geben. As und Sb sind nur dann ohne Einfluß, wenn sie oxydiert wurden zu Arsen- bzw. Antimonsäure. *Ltm.*

E. Rupp und L. Krauss. Die jodometrische Bestimmung von Kupfer als Cuproxanthogenat [2]). — Die Vff. haben zunächst festgestellt, daß xanthogensaures Natrium in Lsg. nur dann genau mit Jod titriert werden kann, wenn in bicarbonatalkalischer Lsg. gearbeitet wird. Dabei werden auf 2 Moll. Xanthogenat 2 Äq. Jod verbraucht. Es wird am besten direkt unter Stärkezusatz auf schwache Blaufärbung titriert. Es lassen sich nun auch Cuprisalze durch diese Methode bestimmen, wenn

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 1082—1086. — [2]) Ber. **35**, 4157—4160.

deren Lsg. mit überschüssiger, gemessener Xanthogenatlsg. versetzt und im Filtrat das Xanthogenat durch Jod bestimmt wird. Die Umsetzung von $Cu^{\cdot\cdot}$ mit Xanthogenat geschieht am besten in essigsaurer Lsg., dann erfolgt Alkalisierung mit Bicarbonat, worauf das Cuproxanthogenat leicht filtrierbar wird, endlich Zurücktitration im Filtrat. Die Titerbeständigkeit der Xanthogenatlsg. ist nur gering. *Ltm.*

Fernand Repiton. Verfahren der volumetrischen Bestimmung des Kupfers [1]). — 1. *Durch Kaliumferrocyanid.* Classen hat in seinem Lehrbuch der Titriermethoden die Methode von Galetti zur Bestimmung von *Kupfer* mit $K_4Fe(CN)_6$ als ungenau bezeichnet. Vf. hat sie geprüft und als sehr brauchbar und genau befunden. Man titriert die neutrale sd. Lsg. von $CuSO_4$, ungefähr $^1/_{10}$ n, mit $^1/_{10}$ n-Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$, bis ein Tropfen derselben mit einer Lsg. von $FeCl_3$ auf einem Porzellanteller Berliner Blau gibt. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$K_4Fe(CN)_6$ = 0,0063 g Cu. Vf. will versuchen, Pb, Zn usw. auf analoge Weise zu titrieren. 2. *Durch Oxalsäure.* Petrus hat empfohlen, Cu als Oxalat aus HNO_3-Lsg. zu fällen und das Cu-Oxalat mit $KMnO_4$ zu bestimmen. Vf. empfiehlt, die Lsg. von neutralem Kupferacetat mit überschüssiger, titrierter Oxalsäure zu fällen, den Niederschlag 3 Stdn. absitzen zu lassen und in der überstehenden Lsg. die überschüssige Oxalsäure nach Versetzen mit H_2SO_4 auf gewöhnliche Weise mit $KMnO_4$ zu bestimmen. *Ltm.*

P. Truchot. Analyse von industriellem Kupfer [2]). — Zur Bestimmung von Se und Te *im industriellen Kupfer* benutzt Vf. die Methode von Keller. Hierbei wird auch ein Phosphorgehalt des Cu zu H_3PO_4 oxydiert und im Filtrate von dem H_2S-Niederschlage, nachdem dieses zunächst von H_2S befreit wurde, erst als Ferriphosphat, dann mit Molybdänsäure bestimmt. Schwefel wird nach einem vom Vf. angegebenen Verfahren bestimmt. Um den Goldgehalt zu ermitteln, werden 50 bis 100 g des zu untersuchenden Cu in chlorfreier HNO_3 gelöst. Der Rückstand wird vorsichtig filtriert, das Filter verascht und auf trockenem Wege auf Gold probiert. Im Filtrate ist alles Silber enthalten, man fällt dasselbe als AgCl und probiert es ebenso auf trockenem Wege. Vf. teilt schließlich eine Reihe von Beleganalysen von Schwarzkupfer, Blaukupfer und Anodenschlamm von der elektrolytischen Kupferraffination mit. *Ltm.*

P. Truchot. Analyse von industriellem Kupfer [3]). — Zum Lösen von *Schwarzkupfer* zwecks Analyse wird am besten ein Gemisch von 50 ccm HNO_3 (36° Bé) und 10 ccm H_2SO_4 (53° Bé) verwendet. Bei Kupferstein ist die Anwendung eines Gemisches von 40 ccm HNO_3 und 10 ccm H_2SO_4 vorteilhafter. *Ltm.*

Carlo Formenti. Über die Ermittelung von Kupfer in den wieder grün gemachten Hülsenfrüchten [4]). — Es ist notwendig, nach Veraschung der Hülsenfrüchte den erhaltenen Rückstand möglichst sorgfältig und lange genug zu glühen, um bei der später erfolgenden elektrolytischen

---

[1]) Monit. scientif. [4] **16**, 287. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **7**, 58—61; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 735—736; vgl. auch JB. f. 1901, S. 510. — [3]) Ann. Chim. anal. appl. **7**, 180; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1423. — [4]) Boll. chim. farm. **41**, 154—156; Ref. Chem. Centr. **73**, I, 1075.

Kupferbestimmung in demselben gleich von vornherein einen chemisch reinen Cu-Niederschlag zu erhalten. Die Bestimmung des Cu geschieht nach der Methode von A. Gautier (Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie, Paris 1883). *Ltm.*

C. T. Heycock und F. H. Neville. Über die Zusammensetzung der Kupfer-Zinn-Legierungen [1]). — Die Vff. haben durch Bestimmung des Anfangspunktes der Schmelzung und des Anfangspunktes der Erstarrung und durch Abschreckung der auf ganz bestimmte, verschiedenste Temperaturen erhitzten Legierungen, wobei der Zustand der Legierung bei der Temperatur der Erhitzung erhalten bleibt, so daß derselbe durch Herstellung eines geätzten Schliffes metallographisch untersucht werden konnte, ein vollkommenes Zustandsdiagramm sämtlicher *Kupfer-Zinn-Legierungen* aufstellen können. Schon die Knicke in der Erstarrungsanfangskurve, die oft auch in der Schmelzungsanfangskurve analogen Unregelmäßigkeiten entsprechen, weisen auf eine plötzliche Änderung der Zus. in diesen Punkten hin. Aber selbst in den vollkommen erstarrten Legierungen treten bei jeweils ganz bestimmten Temperaturen Zusammensetzungsänderungen auf, die nur metallographisch festzustellen sind. Die Phasen, welche auftreten können, sind die folgenden: 1. Flüssigkeit, 2., 3., 4. Mischkristalle von drei verschiedenen Typen α, β, γ, welche sämtlich aus einer homogenen, festen Kupfer-Zinn-Lsg., natürlich von veränderlicher Zus., bestehen. 5. Die feste Phase D', bestehend aus Cu_4Sn. 6. Die feste Phase E', meist Cu_3Sn oder eine feste Lsg. dieses Stoffes mit anderen Körpern. 7. Die feste Phase H, sehr oft bestehend aus CuSn, endlich 8. reine Zinnkristalle. *Ltm.*

T. Lewis Bailey. Bleihaltige Bronze: Ihre Korrosion, Erosion und Struktur [2]). — Es hat sich gezeigt, daß bleihaltige *Bronze*, welche mit kochendem W. in Berührung kommt (das W. hatte die Härte 6,5 für 100000 Tle. und 1,6 Tle. Cl), angegriffen wird, während bleifreie Bronze unkorrodiert bleibt. Bleihaltiges Kanonenmetall, welches immer in Berührung mit Wasserdampf stand, zeigte sogar an der Oberfläche richtige Vertiefungen. *Blei* verbindet sich nämlich nicht homogen mit der Bronze, sondern zeigt sich in geätzten Dünnschliffen dadurch, daß das Bild viel unregelmäßiger erscheint, als bei der bleifreien Bronze. Daher kommt offenbar auch die leichte Angreifbarkeit der bleihaltigen Bronze. *Ltm.*

Arthur John Hopkins. Bronzierungsmethoden in den alchimistischen Papyris von Leyden [3]). — Der Vf. ergänzt durch seine Betrachtungen die Studien Berthelots über die ägyptischen alchimistischen Methoden, die in den Papyris von Leyden sich vorfinden und Berthelot dunkel und unerklärbar erschienen sind. Vf. ist zu dem Zwecke von dem Gesichtspunkte ausgegangen, daß die ägyptischen Metallurgen Bronzierer waren, und daß Gold und Silber von ihnen identifiziert wurden, nicht nur in bezug auf ihre Farbe, sondern auch bezüglich der Bronzen (gefärbte Überzüge), die auf ihnen erzeugt werden können. Den Ägyptern war die Farbe die Hauptsache, die sie auf

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 320—329; vgl. auch JB. f. 1901, S. 509. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 531—533. — [3]) Chem. News 85, 49—52.

allen möglichen Metallen erzeugten, gelb, weiß, schwarz oder irisierend mit hohem Metallglanz. Und diese Farben erzeugten sie durch Mittel, die in den im Original abgedruckten und erklärten Rezepten niedergelegt sind. *Ltm.*

O. Boudouard. Über die Legierungen des Kupfers und Magnesiums [1]). — Wenn man die Smpp. der Legierungen von *Magnesium* mit *Kupfer* mit steigendem Gehalte an letzterem bestimmt, so erhält man 4 Minima: Legierung mit 70 Proz. Mg und 30 Proz. Cu, Smp. 475°; Legierung 30 Proz. Mg, 70 Proz. Cu, Smp. 540°; 25 Proz. Mg, 75 Proz. Cu, Smp. 575° und 10 Proz. Mg, 90 Proz. Cu, Smp. 890°. Man sieht, daß man leicht eine ganze Reihe von Legierungen mit niedrigerem Smp. als Mg (635°) darstellen kann. Dann weist die Schmelzpunktskurve aber noch 3 Maxima auf, die den Verbb. $CuMg_2$ (Smp. 550°), CuMg (Smp. 585°) und Cu_2Mg (Smp. 915°) entsprechen. Die Legierungen sind im allgemeinen weiß, erst von 80 Proz. Cu an werden sie gelblich und mit steigendem Cu-Gehalte immer gelber. Legierungen von Mg mit bis zu 10 Proz. Cu sind noch dehnbar, mit höherem Cu-Gehalte werden sie immer spröder. Eine Legierung mit 70 Proz. Cu kann man zwischen den Fingern zerreiben. Dann nimmt mit zunehmendem Cu-Gehalte die Sprödigkeit wieder ab, aber eine Legierung mit 90 Proz. Cu zerspringt noch unter dem Hammer, während eine Legierung mit 90 Proz. Cu und 10 Proz. Al mit den besten Eigenschaften als Aluminiumbronze bekannt ist, dagegen sind beide gleich vorzüglich polierbar. *Ltm.*

Ernest A. Lewis. Die Legierungen von Kupfer und Mangan [2]). — Vf. hat *Kupfermanganlegierungen*, gewonnen aus 99,97 %igem, elektrolytischem Cu und durch den Goldschmidt-Prozeß dargestelltem, 96,96 %igem Mn, eingehend untersucht. Es zeigte sich, daß ein Zusatz von 1 Proz. Mn zum Cu vollkommen von letzterem gelöst wird, seine Mikrostruktur (große Cu-Kristalle) wird nicht geändert, nur die Zerreißfestigkeit hat zugenommen. Von 5 Proz. Mn-Zusatz an erscheinen die Cu-Kristalle kleiner, eingebettet in einem Eutektikum, dessen Menge immer mehr zunimmt, bis es der alleinige Bestandteil ist bei einem Gehalt von 53,39 Proz. Cu und 46,61 Proz. Mn. Gleichzeitig nimmt sowohl die D. als auch der Smp., der nur zuerst gegen den des reinen Cu etwas anstieg, bis zu einem Minimum ab. Die Zerreißfestigkeit steigt aber nur bis zu einem Gehalt von 26,24 Proz. Mn an, um dann abzufallen. Auch die Härte steigt mit dem Gehalt des Cu an Mn an. Eine Legierung mit je 50 Proz. der Bestandteile kann auch mit den härtesten Stahlfeilen nicht geritzt werden. Legierungen mit bis 10 Proz. Mn können wie Cu gewalzt werden, Legierungen mit bis 30 Proz. Mn dagegen am besten bei starker Rotglut. Legierungen mit mehr als 46,6 Proz. Mn zeigen mit zunehmendem Mn-Gehalt im Eutektikum zunehmende Mengen einer harten Mn-Cu-Legierung, aus der eine Legierung mit 90 Proz. Mn fast ausschließlich besteht. Alle diese Legierungen besitzen 2 Smpp., von denen der erste der des Eutektikums 865° ist. Legierungen mit 70 bis 80 Proz. Mn zerfallen in einigen Wochen zu

---

[1]) Compt. rend. 135, 794—796. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 21, 842—844.

Pulver. Nur solche bis zu 30 Proz. Mn-Gehalt sind technisch brauchbar. Der Smp. des nicht ganz reinen Mn (vorherrschende Verunreinigungen: Silicium und Aluminium) wurde vom Vf. zu 1280° gefunden, während Heraeus für Mn von 99 Proz. Gehalt 1245° angibt. Bisher wurde der Smp. des Mn immer zu 1900° angegeben. *Ltm.*

Richard Beauchamp Wheatley in London. Kupfer-Zink-Legierung. [D. R.-P. Nr. 131514][1]). — Eine Legierung aus 57 Gew.-Tln. *Cu* und 43 Gew.-Tln. *Zn* erhält je nach dem Verwendungszwecke wechselnde Zusätze nachstehender Gemische: 1. 80 Tle. Cu + 20 Tle. Mn, 2. 40 Tle. Ni + 10 Tle. Sn + 40 Tle. Cu, 3. 80 Tle. Cu + 20 Tle. Al, 4. 2 Tle. Phosphorwolfram, durch welchen Zusatz der Legierung hauptsächlich der Goldglanz verliehen wird. *Gthr.*

B. Neumann. Messing[2]). — Vf. will im Gegensatze zu Diergart[3]), der eine urgeschichtlich-etymologische Studie über *Messing* veröffentlichte, die Frage der Urgeschichte des Messings vom metallurgischen Standpunkte lösen und kommt in mancher Beziehung zu anderen Schlußfolgerungen als jener. Vf. stellt den Satz voran, daß Erfindung und Herstellung von Cu-Legierungen nur dort möglich war, wo die nötigen Metalle in der Natur vorkamen. Die Erfindung der Bronze kann demnach nur in Indien und Westasien gemacht worden sein. Die Erfindung des Messings war aber an die Ggw. von Zinkerzen, in erster Linie von Galmei, (neben Cu-Erzen) gebunden, der mit Cu direkt zu Messing bei Ggw. von Reduktionsmitteln verarbeitet werden kann. Hierfür kommt Griechenland, Kleinasien, Mazedonien usw. in Betracht. Nach Aristoteles ist auch sehr wahrscheinlich Aurichalcit und Messingblüte in Griechenland gefunden worden. Vf. führt dann eine große Zahl von Stellen aus Schriftstellern an, die beweisen, daß die Griechen mit dem Worte ὀρείχαλκος Messing bezeichneten, und polemisiert mit Recht gegen die Philologen (z. B. Schrader), die ὀρείχαλκος mit κασσίτερος (Zinn) oder ἤλεκτρος (eine Gold-Silberlegierung) identifizieren wollen. Auch die Übersetzung des Wortes χαλκός mit Erz ist zu verwerfen, da für uns Erz das Ausgangsmaterial zur Metallgewinnung und nicht ein Metall bedeutet, vielmehr ist χαλκός technisch nichts anderes als Kupfer. Ebenso ist auch χαλκολίβανος Kupfer vom Libanon. Messing wurde hauptsächlich zu Verzierungen, ja sogar Schmuckgegenständen verwendet, man kannte und schätzte die Streck- und Hämmerbarkeit desselben und bewertete es fast wie Gold. Plinius verwechselt allerdings Cu- und Zn-Erz, indem er einmal mit Cadmia (unser Galmei), das andere Mal mit χαλκίτης (offenbar Kupferglanz) ein Kupfererz meint. Das rührt aber nach des Vfs. Ansicht, die sehr einleuchtend ist, daher, daß die Alten auch das Messing als Kupfer, welches nur gefärbt sei, ansahen. Übrigens beschreibt schon Aristoteles sehr genau die Herstellung von Messing und unterscheidet es von Bronze. Über die Natur der Zinkerze wußten allerdings die Alten nichts. Dann führt Vf. eine große Anzahl von Schriftstellern des 4. bis 16. Jahrhunderts an, die auch Aurichalcum als goldähnliches Metall, das aus Cu und Galmei entstanden ist, beschreiben. Aber daß Messing eine Zink-Kupfer-

---

[1]) Patentbl. 23, 1026. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 511—516. — [3]) Daselbst 14, 1297; JB. f. 1901, S. 509.

Legierung ist, ist eigentlich erst seit Glauber (1657) bekannt geworden, der nachwies, daß Galmei ein Zinkerz ist. Nur bei Strabo findet sich eine Stelle, in der die Gewinnung von ψευδάργυρος beschrieben wird, welches nichts anderes als Zink sein kann, da es mit Cu die Legierung ὀρείχαλκος gibt. Vf. stimmt der Ableitung des Wortes Messing von μάζα = massa zu. *Ltm.*

Paul Diergart. Messing [1]). — Vf. möchte entgegen der Meinung von Neumann (s. vorhergehendes Ref.) ὀρείχαλκος nicht sicher mit Messing übersetzen und hält auch Schraders Identifizierung desselben mit ἤλεκτρος nicht für falsch. Ihm sind die Aussprüche der verschiedenen Schriftsteller über ὀρείχαλκος zu unsicher, um bündige Schlüsse aus ihnen zu ziehen. Die Herkunft des Messings nach Cypern zu verlegen, stimmt auch Vf. zu. Dagegen bestreitet er, daß die Alten ein natürliches Messingerz gekannt haben. Strabos ψευδάργυρος hält Vf. nicht für Zink, sondern für eine unbekannte, aber zinkhaltige Substanz. (Für was dann?) Die Heimat der Bronze verlegt Vf. wie Neumann nach Altbabylonien. *Ltm.*

B. Neumann. Zur Geschichte des Messings [2]). — Vf. hält seine Ansicht gegenüber einigen Ausstellungen von Diergart (s. vorhergehende Reff.) aufrecht und weist diesem einige Inkonsequenzen und Widersprüche nach. *Ltm.*

Ernest A. Lewis. Die Einwirkung des Seewassers auf Überzüge von Muntzs Metall [3]). — Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß die vor Jahren aus *Muntzs Metall* hergestellten Bekleidungen einiger dem Seewasser ausgesetzten Gegenstände 7 bis 8 Jahre standgehalten haben, während solche neuerdings gemachten Bekleidungen schon nach 12 bis 18 Monaten stark korrodiert waren. Die Analysen des Metalles haben ergeben, daß die älteren guten Beschläge neben Cu und Zn, den Hauptbestandteilen der Legierung, viel bedeutendere Mengen von Verunreinigungen, namentlich an Sn und Fe, enthalten, als die stark korrodierten Beschläge, da man ja jetzt imstande ist, viel reineres Cu (99,9 Proz.) und Zn herzustellen als früher. Besondere Versuche mit absichtlich zugebrachten geringen Mengen von Verunreinigungen haben in der Tat gezeigt, daß reine Cu-Zn-Legierungen viel schneller von Seewasser angegriffen werden, als solche, die 0,2 Proz. Sn oder As, Sb, Fe, Ni, endlich Mn enthalten. Blei hat nicht diese Wirkung. Die Korrosion der reinen Legierung besteht in einer Lsg. des Zn aus dem in der Legierung enthaltenen Cu-Zn-Eutektikum. Dieses Eutektikum nimmt aber alle geringen Mengen von Verunreinigungen auf und wird dann widerstandsfähig gegen die Einw. des Seewassers. *Ltm.*

James Edgar Hewitt in Newark und Charles Thomas Coe in New York. Verfahren zur Herstellung einer aus annähernd gleichen Mengen bestehenden Blei-Kupfer-Legierung. [D. R.-P. Nr. 132070] [4]). — *Cu* wird mit einem aus Salpeter, Weinstein und kohlensaurem Kalk bestehenden Flußmittel eingeschmolzen und erhält vor dem Aufgeben des *Pb* einen geringen Zusatz von *Phosphorzinn*. *Gthr.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 761—763. — [2]) Daselbst, S. 1217—1218. — [3]) Chem. News 85, 134—135. — [4]) Patentbl. 23, 1108.

Max Gröger. Über das gelbe Kupferoxydul [1]). — Über das *gelbe Kupferoxydul* liegen in den anorganischen Lehr- und Handbüchern sich widersprechende Angaben vor. Vf. fand, daß sich CuCl nur sehr unvollkommen mit NaOH umsetzt. Eine annähernd vollständige Rk. tritt nur dann ein, wenn eine Lsg. von CuCl in NaCl sehr langsam, tropfenweise, in NaOH-Lsg. eingebracht wird. Da sich in alkalischer Lsg. Cu_2O sehr leicht oxydiert (in trockenem Zustande oder in reinem W. ist die Oxydationsgeschwindigkeit durch Luftsauerstoff viel geringer), die Oxydationsprodd. aber in alkalischer Seignettesalzlsg. unter Komplexsalzbildung gelöst werden, so hat Vf. zunächst mit dieser Lsg., endlich mit ausgekochtem W. gewaschen und einen gelben Niederschlag erhalten, der vollkommen amorph und von wechselndem, kleinem Wassergehalt war. Atomverhältnis Cu : O = 2 : 1,05 bis 1,16. Die etwas höhere Zahl für O rührt von oberflächlicher Oxydation unter Braunfärbung her. Der Niederschlag geht, wenn die Salze weggewaschen sind, durch das dichteste Filter und setzt sich nicht vollkommen auch bei langem Stehen ab. Bei oberflächlicher Oxydation verliert er diese Eigenschaft. Es liegt also kein wahres Cuprohydroxyd, sondern ein wasserhaltiges, amorphes Cuprooxyd in dem gelben Niederschlage vor. *Ltm.*

Julius Meyer. Über die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls [2]). — Schützenberger und Riesler [3]) geben an, daß in Lsg. *ammoniakalisches Kupferoxydul* doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt, als notwendig ist, damit dasselbe in Oxyd übergeht. Vf. hat eine mit NH_4Cl versetzte Lsg. von Na_2SO_3 mit so viel $CuSO_4$ erwärmt, daß gerade noch ein wenig Cuprisalz im Überschusse blieb. Diese Lsg. nimmt genau die für den Übergang von Cu_2O in CuO berechnete Menge O_2 beim Schütteln mit Luft auf, also nicht die doppelte Menge. Der Befund der obengenannten Autoren rührt daher, daß sie zur Reduktion des Cuprisalzes Natriumhydrosulfit verwendeten, das hierbei in Sulfit übergeht. Nun wird allerdings mehr Sauerstoff aufgenommen, weil neben dem Cu_2O auch das Sulfit oxydiert wird. Sind Cu_2O und Sulfit in äquivalenten Mengen zugegen, so geht die Oxydation schnell zu Ende, ist aber Sulfit im Überschusse, so geht die Oxydation später langsam weiter, so daß immer mehr O_2 verbraucht wird. Cuprisalze üben demnach offenbar eine katalytische Wirkung auf das System $2SO_2 + O_2$ aus (Deacon-Prozeß). Beim Ersatz des Sulfits durch Natriumarsenit ist die Mehraufnahme von O_2 ganz gering. Bei der Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls bildet sich kein beständiges Superoxyd. *Ltm.*

Bouzat. Ammoniakalisches Cuprioxyd [4]). — Die Werte der Neutralisationswärmen von *ammoniakalischem Cuprioxyd* mit verschiedenen Säuren im Vergleich zu den Neutralisationswärmen des blauen Cuprioxyds und des NH_3 mit diesen Säuren zeigen, daß jene stets höher sind wie diese und konstante Differenzen unabhängig von der Natur der Säure mit diesen aufweisen. Die Auflösung des blauen Cuprioxyds in überschüssigem NH_3 gibt, aus den obenerwähnten Daten berechnet,

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 326—330. — [2]) Ber. **35**, 3952—3957. — [3]) Ber. **6**, 678; JB. f. 1873, S. 204. — [4]) Compt. rend. **134**, 1310—1312, 1336.

eine Wärmetönung von + 4,3 Cal. im Mittel. Diese ist fast unabhängig von der Konz. und von der absoluten Menge des NH_3, woraus folgt, daß die Dissoziation (wohl Hydrolyse) des ammoniakalischen Cuprioxyds ebenso gering ist, wie die der ammoniakalischen Cuprisalze. Die Base selbst ist viel stärker als NH_3. *Ltm.*

Bouzat. Verdrängung starker Basen durch ammoniakalisches Cuprioxyd [1]). — Aus der vom Vf. angestellten thermochemischen Untersuchung geht hervor, daß das *ammoniakalische Cuprioxyd* eine sehr starke Base ist, welche aus Ammoniumsalzen NH_3 fast vollständig verdrängt. Daher kommt es auch, daß wasserhaltiges Cuprioxyd sich in NH_3 viel leichter bei Ggw. eines Ammoniumsalzes löst, als in reiner NH_3-Lsg.; denn die positive Wärmetönung der Rk. des ammoniakalischen Cuprioxyds auf das Ammoniumsalz ist größer als die Bildungswärme der komplexen Base selbst. Zwischen Alkalien und der komplexen Base besteht gegen Säuren ein wohldefiniertes Teilungsverhältnis. Daher kommt es, daß ein ammoniakalisches Cuprisalz, dessen Lsg. für sich Cellulose nicht löst, diese Fähigkeit durch Zusatz von KOH erhält, und daß umgekehrt eine gesättigte Lsg. von Cellulose in Schweitzers Reagens einen Tl. der Cellulose durch Zusatz eines Kaliumsalzes ausfallen läßt. Auch zwischen $Ca(OH)_2$ und der komplexen Base besteht Säuren gegenüber ein definiertes Gleichgew., welches sich in konz. Lsg. bei Ggw. von viel NH_3 sehr zugunsten der komplexen Base so verschiebt, daß dieselbe imstande ist, aus Calciumsalzen einen großen Tl. des $Ca(OH)_2$ auszufällen. *Ltm.*

A. Mailhe. Einwirkung des Cuprihydrates auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze [2]). — Tetracuprihydrat reagiert in der Siedehitze mit Lsgg. von $CdSO_4$, $NiSO_4$ und $CoSO_4$ so, daß sich die gemischten basischen Salze $2CdSO_4 . 3CuO . 10H_2O$; $2NiSO_4 . 3CuO . 10H_2O$ und $2CoSO_4 . 3CuO . 10H_2O$ bilden; in derselben Weise entsteht mit $ZnSO_4$ das Salz $2ZnSO_4 . 3CuO . 12H_2O$. In der Kälte bildet das genannte Cuprihydrat aus $CdSO_4$-Lsg. das Salz $2CdSO_4 . 3CuO . 12H_2O$, aus $NiSO_4$-Lsg. $2NiSO_4 . 3CuO . 12H_2O$, aus $CoSO_4$-Lsg. $2CoSO_4 . 5CuO . 16H_2O$; aus $ZnSO_4$-Lsgg. entstehen je nach Konz. derselben entweder einzelne oder auch Gemische folgender Salze: $ZnSO_4 . 3CuO . 5H_2O$; $2ZnSO_4 . 3CuO . 12H_2O$; $2CuSO_4 . 3ZnO . 12H_2O$; $ZnSO_4 . 2CuO . 5H_2O$; $2ZnSO_4 . 3CuO . 12H_2O$. Die Salze sind sämtlich kristallisiert und meist von grünlichblauer Farbe, die Kobaltkupfersalze sind kastanienbraun gefärbt. $MnSO_4$-Lsg. setzt sich mit Cuprihydrat gar nicht um; $HgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ werden von Cuprihydrat zu Oxyden umgesetzt. *Ltm.*

A. Mailhe. Einwirkung des Cuprihydrates auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze [3]). — Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ geben schon in der Kälte mit Tetracuprihydrat, eine Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ erst in der Hitze mit dem blauen Péligotschen Cuprihydrat folgende gemischte basische Salze: $Cu(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$; $Co(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$; $Ni(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$ und $Mn(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$. $Cd(NO_3)_2$ gibt mit Tetracuprihydrat $Cd(NO_3)_2 . 3CuO . 5H_2O$; $Hg(NO_3)_2$

[1]) Compt. rend. 134, 1502—1505. — [2]) Daselbst, S. 42—45. — [3]) Daselbst, S. 233—236, 380.

dagegen $Hg(NO_3)_2 . HgO . H_2O$; ebenso gibt $Pb(NO_3)_2$ $Pb(NO_3)_2 . PbO . H_2O$, und zwar sowohl mit dem braunen Tetracuprihydrat als dem blauen Péligotschen Hydrat. Aus Lsgg. von $Fe(NO_3)_3$ und $Al(NO_3)_3$ wird Oxyd gebildet. *Ltm.*

Al. Mailhe. Einwirkung von Cuprihydraten auf die wässerigen Lösungen von Metallsalzen [1]). — Der Vf. hat das braune sog. Tetracuprihydrat, $Cu_4O_3(OH)_2$, erhalten durch Entwässerung des blauen Hydrates bei 100°, und dann das Péligotsche blaue Hydrat, $Cu(OH)_2$, auf verschiedene Metallsalzlsgg. einwirken lassen. Lsgg. von $ZnCl_2$ bzw. $ZnBr_2$ geben in der Kälte und beim Erhitzen mit dem braunen Hydrat $ZnCl_2 . 3CuO . 4H_2O$ bzw. $ZnBr_2 . 3CuO . 4H_2O$; $ZnBr_2$ bei sehr langem Kochen $ZnBr_2 . 3CuO . 2H_2O$, blaue bis grüne Kristalle. Die mit $ZnSO_4$ entstehenden basischen Salze sind schon beschrieben. $Zn(NO_3)_2$-Lsg. gibt in der Kälte sehr langsam, schneller bei 80° $Zn(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$. Das Péligotsche Hydrat gibt mit Zinksalzen nur amorphe Umsetzungsprodd. $NiCl_2$-Lsg. bzw. $NiBr_2$-Lsg. geben mit beiden Hydraten, mit dem braunen kristallisierte, mit dem blauen amorphe Salze: $NiCl_2 . 3CuO . 4H_2O$ bzw. $NiBr_2 . 3CuO . 4H_2O$; $CoCl_2$-Lsg. das Salz $CoCl_2 . 3CuO . 4H_2O$. Das früher mit der Formel $3CoSO_4 . 5CuO . 16H_2O$ belegte, aus $CoSO_4$-Lsgg. durch das braune Hydrat entstehende Salz ist ein Gemenge zweier Salze: $CoSO_4 . 2CuO . 6H_2O$, quadratische braune Kristalle, für sich in verd. Lsg., und $2CoSO_4 . 3CuO . 12H_2O$, hexagonale Lamellen, für sich in konz. Lsg. entstehend. Sde. $CoSO_4$-Lsg. gibt $2CoSO_4 . 3CuO . 12H_2O$ (Vf. gibt Compt. rend. **134**, 42—45, die Formel $2CoSO_4 . 3CuO . 10H_2O$ an!). $CdCl_2$- bzw. $CdBr_2$-Lsgg. geben mit dem braunen Hydrat $CdCl_2 . 3CuO . 3H_2O$ bzw. $CdBr_2 . 3CuO . 3H_2O$; $CdSO_4$-Lsg. erzeugt in der Hitze $2CdSO_4 . 3CuO . 8H_2O$ (Vf. gibt l. c. die Formel $2CdSO_4 . 3CuO . 10H_2O$ an; derartige Schwankungen erwecken bedenkliche Zweifel über den Wert der ganzen Untersuchung!). In Lsgg. von $Cd(NO_3)_2$ erzeugt braunes Cuprihydrat hexagonale Prismen von $Cd(NO_3)_2 . 3CuO . 5H_2O$. $MnCl_2$-Lsgg. geben mit braunem und blauem Cuprihydrat $MnCl_2 . 3CuO . 4H_2O$. Das Péligotsche Cuprihydrat erzeugt in $HgCl_2$-Lsgg. erst in der Hitze das Salz $HgCl_2 . 3CuO . H_2O$. $PbCl_2$-Lsgg. geben mit braunem Hydrat das Salz $PbCl_2 . PbO . H_2O$; $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. dagegen $Pb(NO_3)_2 . PbO . 2H_2O$. (Vf. gibt Compt. rend. **134**, 233—236, die Formel $Pb(NO_3)_2 . PbO . H_2O$!) *Ltm.*

G. Bodländer und O. Storbeck. Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I [2]). — Die Vff. hatten sich die Aufgabe gestellt, die Haftintensität des *Kupfers*, d. h. die Spannung, welche eine n-Lsg. von *Cuproionen* dem Metalle gegenüber aufweist, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke waren aber noch folgende Vorfragen zu lösen: Welches ist die Konz. der Cuproionen in irgendeiner Lsg., und sind diese Ionen $Cu^{\cdot}$ oder $Cu_2^{\cdot\cdot}$? Hierzu mußte die Löslichkeit eines Cuprosalzes in W. unter einer H- bzw. CO_2-atm. bestimmt werden, und es wurde Cuprochlorid gewählt, weil angenommen wurde, daß Cuproionen in dessen

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 167—179; vgl. die beiden vorangehenden Referate, sowie JB. f. 1901, S. 513. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 1—41; Zeitschr. Elektrochem. **8**, 514—515.

Lsg. in meßbarer Konz. vorhanden sein würden. Es zeigte sich aber, daß Cuprochlorid sich auch mit reinem, luftfreiem W. zum Tl. zers. unter Rotfärbung nach $2\,CuCl \rightleftarrows CuCl_2 + Cu$ bzw. $Cu_2Cl_2 \rightleftarrows CuCl_2 + Cu$ und unter hydrolytischer Spaltung in HCl und Cuprohydroxyd. Es konnte aber der Gehalt der Lsg. an $CuCl_2$, dann maßanalytisch das Gesamtchlor bestimmt und daraus die Konz. der Lsg. an Cuprochlorid und HCl berechnet werden (die maßanalytische Bestimmung von Cuprochlorid mit $KMnO_4$ ist sehr ungenau). Dann wurde die Löslichkeit von Cuprochlorid in Lsgg. von steigendem Gehalt an KCl, an HCl und $CuCl_2$ bestimmt und die EMK von Konzentrationsketten ermittelt. Diese Untersuchungen ergaben, daß in Lsgg., die eine Konz. des Cl′ zwischen 0,05 und 0,4 n besitzen (Cuprochlorid löst sich erst in KCl-Lsgg. von der Konz. 0,05 n an aufwärts unzers.), Cuprochlorid komplexe Ionen der Form $CuCl_2'$, in konzentrierterer Lsg. dagegen von der Form $CuCl_3''$ bildet. Aus diesen Bestimmungen folgt mit Sicherheit, daß in den Komplexionen nur ein Atom Cu enthalten ist. Das in reinem W. gelöste Cuprochlorid ist nicht nur in Form einfacher Moll. und Ionen enthalten, sondern bildet auch dort offenbar ähnliche komplexe Ionen, wie in KCl- und HCl-Lsg., doch konnte nicht festgestellt werden, ob in Lsg. dem Cuprochlorid die Formel CuCl oder Cu_2Cl_2 zukommt. Das kommt daher, weil es den Vffn. nicht möglich war, konstante Werte entweder für das Verhältnis $[Cu^{\cdot}]^2 : [Cu^{\cdot\cdot}]$ oder das Verhältnis $[Cu_2^{\cdot\cdot}] : [Cu^{\cdot\cdot}]$ zu erhalten, und weil auch die Werte der Löslichkeitsprodd. $[Cu^{\cdot}] . [Cl'] $ bzw. $[Cu_2^{\cdot\cdot}] . [Cl']^2$ keine konstante Zahlen ergaben. *Ltm.*

G. Bodländer und O. Storbeck. Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen II [1]). Bei Versuchen, die Löslichkeit von *Cuprobromid* in reinem, luftfreiem W. zu bestimmen, ergab sich, daß auch dieses teilweise zers. wird nach $2\,CuBr$ (bzw. Cu_2Br_2) $+ H_2O \rightleftarrows CuBr_2 + Cu$, wobei das Cu eine rote Fl. bildet, die selbst durch Filtrieren nur sehr schwer zu klären ist. Cuprobromid gibt mit Lsgg. von Br′ komplexe Ionen. Löslichkeitsbestimmungen von Cuprobromid in Chloridlsgg. ergab neben Messungen der EMK von Konzentrationsketten, daß in verd. Br′-Lsgg. den Komplexionen die Formel $CuBr_2'$, in konz. die Formel $CuBr_3''$ zukommt. Es war möglich, aus dem Gleichgew. zwischen Cuproionen, Cupriionen und Kupfer bei den Bestimmungen der Löslichkeit von Cuprobromid in W. im Verein mit den beim Cuprochlorid erhaltenen Zahlen (s. das vorhergehende Ref.) festzustellen, daß die Cuproionen einatomig sind, also $Cu^{\cdot}$ zu schreiben sind. Das Entladungspotential der Cuproionen, welches sich auch aus dem erwähnten Gleichgew. ergibt, aus n-Lsg. beträgt — 0,454 Volt, wenn das der Cupriionen nach Wilsmore zu — 0,329 Volt angenommen wird; indessen sind wahrscheinlich die absoluten Werte etwas zu klein. *Cuprojodid* löst sich in W. nicht meßbar, infolgedessen zers. es sich auch mit W. nicht. Es besteht folgendes Gleichgew. $2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,J' \rightleftarrows 2\,CuJ + J_2$, welches die Vff. aus dem Gleichgew. zwischen $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cu in voller Übereinstimmung mit dem gemessenen Werte berechnen konnten. Für CuJ ergeben sich die Werte für das Löslichkeitsprod. $[Cu^{\cdot}] . [J']$, die freie Bildungsenergie und die Bildungswärme die Zahlen $5{,}06 . 10^{-12}$ bzw.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 31, 458—476.

16 600 und 16 300 cal.; für CuBr die Zahlen $4{,}15 . 10^{-8}$, bzw. 22 300 und 25 000 cal.; endlich für CuCl die Zahlen $1{,}2 . 10^{-6}$, bzw. 30 000 und 32 900 cal. Es wird also der Satz von Bodländer bestätigt, daß die Löslichkeit schwer l. Salze mit abnehmender Zersetzungsspannung der Komponenten sinkt. Nach Abegg und Bodländer steigt die Komplexbildungsneigung mit fallender Zersetzungsspannung. Dem scheint zu widersprechen, daß CuCl in KCl löslicher ist als CuBr in KBr, und dieses löslicher als CuJ in KJ. Als Maß der Komplexbildung muß aber die Komplexkraft gelten, d. h. die Konstante des Gleichgew. zwischen Komplex- und einfachen Ionen, und diese steigt mit fallender Zersetzungsspannung an, so daß in der Tat CuJ die beständigsten Komplexionen bildet. *Lim.*

Bouzat. Über die Konstitution der ammoniakalischen Cuprisalze. Wirkung des Ammoniaks[1]. — Der Vf. hat die Wärmetönung, die bei Einw. von NH_3 auf die gelösten Cuprisalze $CuCl_2$, $CuSO_4$ und $Cu(OCOCH_3)_2$ auftritt, für alle drei Salze gleich groß und positiv gefunden. Nimmt man die Neutralisationswärme von CuO mit den entsprechenden Säuren HCl, H_2SO_4, CH_3COOH hinzu, so ergibt sich eine höhere positive Wärmetönung als für die Neutralisation von NH_3 mit den entsprechenden Säuren. Daraus folgt, daß die *ammoniakalischen Cuprisalze* keine basischen, sondern Komplexsalze sind. *Lim.*

Georges Viard. Über die Fällung von Cuprichlorid und -bromid durch Schwefelsäure[2]. — Es ist bekannt, daß konz. H_2SO_4 aus Lsgg. von *Cuprichlorid* und *-bromid* charakteristisch gefärbte Niederschläge fällt, die man zum Nachweise von $Cu^{··}$ und auch von Cl' und Br' benutzen kann. Vf. hat die Umstände ihrer Bildung näher studiert. Damit in einer Lsg. von $CuCl_2$ durch H_2SO_4 das gelbe, wasserfreie Salz entsteht, müssen bei 15° 68,4 Proz. H_2SO_4 mindestens vorhanden sein; dann entsteht dasselbe auch noch, wenn die Lsg. von $CuCl_2$ nur 1%ig ist. Ist weniger H_2SO_4 zugegen, so entsteht ein Niederschlag des grünen Salzes $CuCl_2 . 2H_2O$. Das Gleichgew. verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten des wasserfreien Salzes. Zwischen H_2SO_4 und dem Cuprichlorid bildet sich ein Gleichgew. $CuCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows CuSO_4 + 2HCl$, welches stark nach der linken Seite zu liegt; sogar in der Hitze entweicht nur wenig HCl. Durch einen Gasstrom kann aber, wenn auch langsam, alles Chlorid zers. werden. Das wasserhaltige, kristallisierte Cuprichlorid kann schon bei 100°, ja sogar im Vakuumexsiccator entwässert werden. In einer Lsg. von $CuBr_2$ erzeugt H_2SO_4 stets wasserfreies Bromid als schwarzen Niederschlag. Selbst in einer Lsg. 1 : 1000 entsteht noch eine Trübung neben einer lila gefärbten Lsg. Das Gleichgew. $CuBr_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows CuSO_4 + 2HBr$ ist noch viel weiter nach links verschoben, als beim Chlorid, und ein Gasstrom würde sehr lange Zeit brauchen, $CuBr_2$ in dieser Fl. vollkommen zu zers. Zum Nachweise von Cl' bzw. Br' empfiehlt Vf. 1 Vol. einer Lsg. von $CuSO_4$ 1:10 mit 10 Voll. H_2SO_4 zu mischen und diese Lsg. mit einigen Tropfen der zu untersuchenden Lsg. zu überschichten. KCl 1:100 und KBr 1:200 lassen sich dann noch durch einen gelben bzw.

---

[1]) Compt. rend. **134**, 1216—1219. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 1022—1026; Compt. rend. **135**, 168—170.

schwarzen Niederschlag erkennen. Die Methode versagt bei Ggw. von viel Nitrat und bei Ggw. von Cd-, Hg- und Sn-Salzen. *Ltm.*

Bouzat. Wasserfreie ammoniakalische Cuprichloride. Cupriammoniakradikale [1]). — *Cuprichlorid* nimmt bei gewöhnlicher Temperatur zunächst sehr schnell, dann mit fallender Geschwindigkeit trockenes NH_3 auf. Es ist in absehbarer Zeit kaum möglich, bis zur Verb. $Cu(NH_3)_6Cl_2$ zu kommen. Es gelingt dies erst durch Behandlung von $CuCl_2$ mit flüssigem, wasserfreiem NH_3 und Abdunstung des Überschusses desselben. $Cu(NH_3)_2Cl_2$ ist ein grünes Pulver, das von W. zu einem Oxychlorid zers. wird; seine Bildungswärme aus $CuCl_2 + 2NH_3$ beträgt + 45,5 Cal. $Cu(NH_3)_4Cl_2$ ist ein blauer Körper, l. in wenig W. Mehr W. zers. es unter Abscheidung von Cuprihydrat. Die Bildungswärme aus $CuCl_2 + 4NH_3$ beträgt + 72,07 Cal. $Cu(NH_3)_6Cl_2$ ist ein hellblauer Körper, wenn jede Spur von W. abwesend ist. L. in W., durch viel W. sich zers., unl. in flüssigem NH_3. Die Bildungswärme aus $CuCl_2 + 6NH_3$ beträgt + 94,3 Cal. Die Bildungswärme von $CuCl_2 + 2NH_3$ ist also + 45,5 Cal., von $Cu(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_3$ + 26,6 Cal., von $Cu(NH_3)_4Cl_2 + 2NH_3$ + 22,3 Cal., d. h. die abgegebene Wärme wird mit zunehmendem NH_3-Gehalt immer geringer. Es ist deshalb verständlich, daß die Verbb. um so leichter dissoziierbar sind, je mehr NH_3 sie enthalten, somit hat $Cu(NH_3)_6Cl_2$ schon bei 90° die Dissoziationstension 1 atm., dagegen $Cu(NH_3)_4Cl_2$ erst bei 140°. Matignon hat gefunden, daß der Quotient $\frac{Q}{T}$, wo T die absolute Temperatur der Dissoziation bei Atmosphärendruck und Q die Verbindungswärme für 1 Mol. NH_3 bedeutet, für die ammoniakalischen Cuprichloride zwischen 0,031 und 0,033 schwankt. Vf. hat dieses Gesetz bestätigen können. *Ltm.*

Paul Stricker in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von kopflosen Zündhölzern. [D. R.-P. Nr. 129 327] [2]). — Die Zündhölzer werden mit *Cupritetrammoniumchlorat* imprägniert und schwach erhitzt. Das Chlorat verliert hierbei 2 Moll. NH_3 und geht in die entsprechende unl. *Cupridiaminverb.* über. Dadurch werden die sonst verwendeten hygroskopischen Salze durch einen Stoff ersetzt, der nur in geringem Grade Feuchtigkeit aufnimmt. *Gthr.*

Josef Rieder. Über elektrolytisch erzeugtes Schwefelkupfer [3]). — Wird ein *Kupferstab* mit Schwefel umgossen und dieser dann in ein schwach saures Cu-Bad als Kathode gebracht, so wird das Cu angegriffen, und der S verwandelt sich äußerlich in eine blauschwarze Masse, wahrscheinlich von Schwefelkupfer, das abblättert, wenn seine Menge bedeutender geworden ist. Dieses leitet den elektrischen Strom und wird von H_2SO_4 (verd.) unter H_2S-Entw. zers. Auch nach Unterbrechung des Stromes schreitet seine Bildung weiter fort, so daß es nicht sicher ist, ob der Vorgang ein rein elektrochemischer oder ob auch eine chemische Wirkung mit im Spiele ist. Fe zeigt nur schwach dieselbe Rk., andere Metalle dagegen nicht. Beimengung anderer Stoffe, wie Harze und Gummi zum Schwefel, hindern den Prozeß nicht. Wenn

---

[1]) Compt. rend. **135**, 292—295. — [2]) Patentbl. **23**, 639. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 370—373.

z. B. vulkanisierter Gummi mit einem Cu-Draht als Kathode gebraucht wird, so bekleidet sich der Gummi mit Schwefelkupfer. Vf. schlägt vor, auf diese Weise vulkanisierten Gummi zu regenerieren. Schwefel hat sich bei manchen galvanischen Elementen durch Bildung von H_2S als Depolarisator bewährt. Vf. schlägt deshalb folgendes Primärelement vor: $Zn \mid NH_4Cl$ mit wenig $ZnCl_2 \mid$ elektrolytisch dargestelltes Schwefelkupfer, das bei ständiger Benutzung gut ausgenutzt wird, aber auch ohne Stromwirkung sich zers. Zn als Anode wird zu $ZnCl_2$ gelöst, aber durch den Depolarisator wird an der Schwefelkupferkathode H_2S erzeugt, welches etwas $Zn^{..}$ in ZnS verwandelt. *Ltm.*

A. Rössing. Löslichkeit von Schwefelkupfer in Schwefelalkalien; Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen[1]. — Vf. fand, daß CuS ebenso wie in gelbem Schwefelammonium auch in gelbem Schwefelnatrium oder -kalium namentlich in der Kälte beträchtlich l. ist unter Bildung von z. B. $Na_2Cu_2S_7$, welches durch Säure in Cu_2S_6, gemengt mit S, zers. wird. Auch Schmelzung von $CuSO_4$ mit Na_2CO_3 und S erzeugt teilweise diesen Körper. Dieser wird durch Erhitzung in Cu_2S_3, durch Na_2S in CuS umgewandelt. Zur Trennung des *Kupfers* von *Blei*, *Antimon* und *Zinn* darf daher nur farbloses Schwefelnatrium angewendet werden, in dem, wie besondere Versuche gelehrt haben, CuS absolut unl. ist. Da aber SnS von Na_2S-Lsg. nicht aufgenommen wird, so muß alles Sn zunächst in die Oxydstufe übergeführt werden. Der Vf. empfiehlt daher, die Legierung, die nur bis zu Drehspänen zerkleinert zu werden braucht, in Königswasser zu lösen, die Lsg. unter Weinsäurezusatz zu verdünnen, mit NaOH schwach alkalisch zu machen und mit Na_2S in möglichst geringem Überschusse zu versetzen. Der Rückstand wird mit Na_2S-haltigem W. gewaschen, in heißer verd. HNO_3 gelöst und in bekannter Weise zur Trennung von Cu und Pb weiter behandelt. Zur Trennung von Sb und Sn im Filtrate empfiehlt Vf. außer der elektrolytischen Methode die von Clarke[2], die darauf beruht, daß bei Ggw. von Oxalsäure und Abwesenheit von viel freier Mineralsäure durch H_2S nur Sb ausgefällt wird. Im vorliegenden Falle wird die Lsg. der Sulfosalze mit H_2O_2 entfärbt, mit HCl annähernd neutralisiert, mit ziemlich viel heißer Oxalsäurelsg. versetzt und in der Hitze $^1/_2$ Stunde H_2S eingeleitet. Der gesammelte Niederschlag wird dann nochmals in Na_2S gelöst und diese Lsg. wie vorstehend nochmals behandelt, da im ersten Niederschlage noch Sn enthalten ist. Die vereinigten Filtrate werden mit $(NH_4)_2S$ versetzt und das Sn aus dieser Lsg. durch Essigsäure am besten noch unter Einleiten von H_2S als SnS_2 gefällt und als SnO_2 gewogen. Sb wird als Tetraoxyd gewogen, es ist aber notwendig, im offenen Tiegel zu glühen, um jede Reduktion zu vermeiden. Auch darf kein Filter verascht werden. Zur Überführung in Tetraoxyd wird der Niederschlag sorgfältig von allem Schwefel durch CS_2 befreit, vom Filter losgetrennt, geringe anhaftende Spuren mit $(NH_4)_2S$ in einen gewogenen Tiegel gebracht, die Lsg. zur Trockne verdampft, der Niederschlag hinzugebracht, mit HNO_3 abgedampft, schließlich geglüht. Der S ist deshalb sorgfältig zu entfernen, weil sich

[1] Zeitschr. anal. Chem. 41, 1—11. — [2] Daselbst 9, 487; JB. f. 1870, S. 1011.

sonst Sb als Sb_2S_3 verflüchtigt. Die Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig. *Ltm.*

Hippolyte Palas, Felix Cotta und Adolphe Gouin in Marseille. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. [D. R.-P. Nr. 127423][1]. — Eine *Alkalisulfatlsg.* wird unter Verwendung einer Anode aus dem Metall, dessen Sulfat dargestellt werden soll, elektrolysiert. Die durch zwei poröse Scheidewände begrenzte Flüssigkeitsschicht zwischen Anode und Kathode erhält man in ständiger Zirkulation. *Gthr.*

Bouzat. Wasserfreie ammoniakalische Cuprisulfate[2]. — Das ammoniakreichste *Cuprisulfat* ist $Cu(NH_3)_5SO_4$, es läßt sich nur durch Behandlung von wasserfreiem $CuSO_4$ mit flüssigem NH_3 und Abdunsten des Überschusses desselben gewinnen. Alle ammoniakalischen Salze sind dissoziierbar, und zwar um so leichter, je mehr NH_3 sie enthalten. $Cu(NH_3)_5SO_4$ erreicht schon bei 90° den Dissoziationsdruck von einer Atmosphäre, $Cu(NH_3)_4SO_4$ erst bei 150°. Auch $Cu(NH_3)_2SO_4$ dissoziiert, aber erst beim Erhitzen dieses Salzes auf 260° im Vakuum ist aus demselben $Cu(NH_3)SO_4$ zu erhalten. $Cu(NH_3)SO_4$, grünes Pulver, durch W. in basisches Sulfat sich zers., hat die Bildungswärme: $[CuSO_4 + NH_3] + 23{,}5$ Cal. $Cu(NH_3)_2SO_4$ mit denselben Eigenschaften hat die Bildungswärme: $[CuSO_4 + 2NH_3] + 43{,}2$ Cal. $Cu(NH_3)_4SO_4$, blauviolettes Pulver, l. in einer kleinen Menge W., durch viel W. sich zers. in basisches Sulfat, besitzt die Bildungswärme: $[CuSO_4 + 4NH_3] + 73{,}7$ Cal. Endlich $Cu(NH_3)_5SO_4$, mit denselben Eigenschaften wie das vorige, Bildungswärme: $(CuSO_4 + 5NH_3) + 88{,}1$ Cal. Es ist bemerkenswert, daß $Cu(NH_3)_2Cl_2$ und $Cu(NH_3)_2SO_4$, ferner $Cu(NH_3)_4Cl_2$ und $Cu(NH_3)_4SO_4$ fast gleiche Bildungswärmen aus Cuprisalz und NH_3 und ebenso $Cu(NH_3)_4Cl_2$ und $Cu(NH_3)_4SO_4$, ferner $Cu(NH_3)_6Cl_2$ und $Cu(NH_3)_5SO_4$ fast bei derselben Temperatur die Dissoziationstension einer Atmosphäre aufweisen. Es beweist dies abermals, daß komplexe Verbb. in den ammoniakalischen Salzen vorliegen. *Ltm.*

J. Koppel. Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats[3]. — Massol und Maldès[4] hatten Löslichkeitsbestimmungen von Gemischen von *Kupfersulfat* und *Natriumsulfat* bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und hatten aus denselben geschlossen, daß die Zus. der Lsg. von der Zus. des Gemisches abhängig sei. Vf. weist darauf hin, daß dieser Befund nach der Phasenregel nur dann möglich ist, wenn beide Salze isomorphe Mischungen oder Doppelsalze bilden. Die erste Möglichkeit ist ausgeschlossen, dagegen hat Vf. thermometrisch und dilatometrisch nachgewiesen, daß bei 16,7° Doppelsalzbildung eintritt. Das Doppelsalz hat die Zus. $Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2H_2O$. Vf. hat dann eingehende Löslichkeitsbestimmungen von $CuSO_4$-Na_2SO_4-Gemischen unterhalb des Umwandlungspunktes, des reinen Doppelsalzes, dann von Gemischen desselben mit $CuSO_4 . 5H_2O$, Gemischen desselben mit $Na_2SO_4 . 10H_2O$, (wo $Na_2SO_4 . 10H_2O$ teils Bodenkörper, teils die Lsg. ungesättigt an demselben war) ausgeführt und die dazugehörigen

[1] Patentbl. **23**, 237. — [2] Compt. rend. **135**, 534—536. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **42**, 1—15. — [4] Compt. rend. **133**, 287; JB. f. 1901, S. 515.

Kurven nach van't Hoff konstruiert. Die Löslichkeit von Glaubersalz wird durch die Ggw. von Kupfersulfat auch unterhalb des Umwandlungspunktes erhöht, während man, da beide Salze ein gemeinschaftliches Ion besitzen, das Gegenteil erwarten sollte. Man muß deshalb annehmen, daß auch schon unter 16,7° in der Lsg. Doppelsalzbildung eintritt. Die Umwandlungstemperatur des $Na_2SO_4 . 10H_2O$ in Na_2SO_4 liegt bei Ggw. des $CuSO_4$ nur wenige Zehntelgrade (32°) unter dem Umwandlungspunkte des reinen Glaubersalzes (32,4°). *Ltm.*

Herrmann Itzig. Über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Kupferrhodanür [1]). — Wenn eine Lsg. von KCN (1 : 10) mit überschüssigem CuSCN gekocht wird, so löst sich eine beträchtliche Menge des letzteren auf und die Lsg. scheidet beim Erkalten zuerst $KCN.Cu_2(CN)_2.H_2O$ aus, eine Verb., die zufällig schon von Schiff und Becchi [2]) erhalten wurde. Beim Konzentrieren der Mutterlauge entsteht fast reines $2KCN.Cu_2(CN)_2$ (Rammelsberg [3]); dessen Mutterlauge endlich gibt ein Salz $Cu_2(CN)_2 . 4KCN . 2KSCN . H_2O$ in feinen Nadeln, spielend l. in W.; dessen Lsg. gibt mit wenig $Cu^{\cdot\cdot}$ zunächst einen hellgelben Niederschlag, der bei weiterem Zusatz schließlich braun und blauschwarz wird. $HgCl_2$ in kleinen Mengen gibt eine kristallinische Fällung, aus w. W. umkristallisierbar: $3(KCN.CuCN) + 2[Hg(CN)_2.KSCN]$. Mehr $HgCl_2$ erzeugt eine hellgelbe, amorphe, in W. unl. Fällung. Eine heißgesättigte Lsg. von $Hg(SCN)_2$ in KCN-Lsg. gibt beim Erkalten das Komplexsalz $KHg(CN)_2SCN$, welches schon von Boekmann und Cleve dargestellt wurde [4]). *Ltm.*

F. M. Litterscheid. Über einige Verbindungen des Pyridins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür [5]). — *Cuprirhodanid* löst sich in siedendem Pyridin auf und gibt das Salz $Cu(C_5H_5N)_4(SCN)_2$, welches beim Erkalten der Lsg. in dunkelgrünen, stark glänzenden Nadeln kristallisiert. Es hält sich in einer Pyridinatm., gibt aber an der Luft und im Exsiccator allmählich Pyridin ab und geht über in $Cu(C_5H_5N)_2(SCN)_2$, hellgrüner, amorpher Körper. Wird in die Pyridinlsg. des $Cu(SCN)_2$ SO_2 eingeleitet, so scheiden sich beim Stehen durchsichtige, farblose Tafeln von $Cu_2(C_5H_5N)_3(SCN)_2$ ab, die sehr schnell Pyridin, selbst beim Trocknen zwischen Fließpapier, abgeben. CuSCN erwärmt sich beim Übergießen mit Pyridin beträchtlich, ohne gelöst zu werden, und gibt $Cu_2(C_5H_5N)_2(SCN)_2$. Beim Kochen mit Pyridin entsteht dagegen unter Grünfärbung das *Cupritetrapyridinrhodanid.* *Ltm.*

F. M. Litterscheid. Über einige Verbindungen des Chinolins und Isochinolins mit Kupferrhodanid und Kupferrhodanür [6]). — Beim Verreiben von *Cuprirhodanid* mit Chinolin oder mit in wenig A. gelöstem Isochinolin bilden sich unter geringer Wärmeentw. nach $Cu(C_9H_7N)_2(SCN)_2$ zusammengesetzte, dunkler bzw. heller grün gefärbte Verbb. *Cuprorhodanid* löst sich in überschüssigem, heißem Chinolin auf, und beim Abkühlen scheidet sich $Cu_2(C_9H_7N)_2(SCN)_2 + 2C_9H_7N$ in goldgelben, glänzenden Kristallen aus. Dasselbe entsteht auch beim Verreiben von CuSCN mit überschüssigem Chinolin. Die isomere Verb. entsteht durch Verreiben

---

[1]) Ber. 35, 106—110. — [2]) Ann. Chem. 138, 25—35. — [3]) Ann. Phys. 73, 117; JB. f. 1848, S. 485. — [4]) Ann. Chem. 22, 239. — [5]) Arch. Pharm. 240, 74—77; vgl. auch JB. f. 1901, S. 516. — [6]) Arch. Pharm. 240, 386—389.

von CuSCN mit überschüssigem, mit wenig A. vermischtem Isochinolin. Vf. glaubt, daß 2 Moll. Chinolin bzw. Isochinolin nach Art von Kristallw. gebunden sind, da diese 2 Moll. beim Kochen mit absolutem A. und beim Trocknen bei 100° abgegeben werden unter Bildung von $Cu_2(C_9H_7N)_2(SCN)_2$, einer zitronengelben Verb. Übrigens gibt auch diese Verb. bei 120 bis 130° alles Chinolin ab unter Bildung von CuSCN. Es besitzen also, wie nicht anders zu erwarten ist, auch die Chinolinverbb. verschiedene Dissoziationstemperaturen. *Ltm.*

Fernand Ducatte. Darstellung und Eigenschaften der Chloro-, Bromo- und Jodosulfobismutite des Kupfers [1]). — Durch Zusammenschmelzen von gleichen Mengen CuCl bzw. CuBr bzw. CuJ und Bi_2S_3 oder der berechneten Mengen der Halogensulfide des Wismuts mit Cu_2S und Bi_2S_3 im CO_2-Strome erhält man nach dem Abkühlen einen Regulus, dessen Hohlräume mit schönen Kristallen ausgekleidet sind, welche aus den *Chloro-*, *Bromo-*, bzw. *Jodosulfobismutiten des Kupfers* mit der Zus. $2Cu_2S . Bi_2S_3 . 2BiSCl$; $2Cu_2S . Bi_2S_3 . 2BiSBr$; $2Cu_2S . Bi_2S_3 . 2BiSJ$ bestehen. D. = 6,78 bzw. 6,41 bzw. 6,50, die letztere Zahl wegen des Anhaftens von etwas Bi_2S_3 nicht ganz sicher. Es sind bronzegraue schöne Nadeln, die, bei gewöhnlicher Temperatur beständig an der Luft, zur Rotglut erhitzt, SO_2 und Oxyde von Bi und Cu geben. Heißes W. zers. sie unter Abspaltung der entsprechenden Halogenverbb., kaltes W. wirkt nur langsam auf das feingepulverte Bromid und auf das Jodid ebenso ein. Säuren entwickeln H_2S. *Ltm.*

Andrea Angel und A. Vernon Harcourt. Beobachtungen über die Erscheinungen und Zersetzungsprodukte beim Erhitzen von normalem Cupriacetat [2]). — Nach einer ausführlichen geschichtlichen Einleitung über die Zers. des *Cupriacetats* durch Erhitzung beschreiben die Vff. den für ihre Versuche verwendeten App. und ihre Versuche selbst. Beim Erhitzen von Cupriacetat im Vakuum wird zuerst Fl. bei ungefähr 115° abgegeben, bei 150 bis 160° bildet sich an der Oberfläche des Salzes vereinzelt etwas metallisches Cu, dann entsteht ein Sublimat (bei etwa 230° und auch schon früher), welches zuerst schön kristallisiert ist, dann aber mehr körnig erscheint, unter gleichzeitig beginnender Gasentw. Das Sublimat ist reines *Cuproacetat*, welches im CO_2- oder H-Strome umsublimiert und rein erhalten werden kann. Das Sublimat beträgt im höchsten Falle etwa 4,2 Proz. des zersetzen Acetats. Die Gase, die abgegeben werden, bestehen aus CO_2 und CO im Verhältnis von etwa 4:1, in einer Menge von 8,5 bis 8,9 Proz. Der verbleibende Rückstand im Betrage von etwa 33 Proz. besteht aus metallischem Kupfer, Cu_2O, CuO und einer braunen organischen Substanz, deren Analyse am besten auf $C_{11}H_4O_4$ stimmt. Das flüssige Destillat endlich besteht aus H_2O, Essigsäure und einer Spur Aceton, vielleicht herrührend von einer sekundären Zers. des Cuproacetats. *Ltm.*

Einar Biilmann. Über die Bildung des Cuproxanthogenats [3]). — Vf. hat nachgewiesen, daß bei Umsetzung eines Cuprisalzes mit xanthogensaurem Kalium *Cuproxanthogenat* und Äthyldioxysulfocarbonat

---

[1]) Compt. rend. **134**, 1212—1213. — [2]) Chem. Soc. J. **81**, 1385—1402. — [3]) Ber. **35**, 2184—2187.

entstehen: $2CuSO_4 + 4CS(SK)OC_2H_5 = (C_2H_5OCSS)_2Cu_2 + (C_2H_5OCSS)_2 + 2K_2SO_4$, so daß diese Rk. in vollkommener Analogie zu der Umsetzung von $Na_2S_2O_3$ mit Cuprisalzen, bei der Tetrathionat entsteht, und ebenso zu den Rkk. zwischen xanthogensaurem Kalium und Jod und $Na_2S_2O_3$ und Jod steht. Es scheinen überhaupt diese beiden Rkk. für die Säuren, welche eine SH-Gruppe enthalten, charakteristisch zu sein, da auch Thiobenzoësäure, dann Thioessigsäure und Merkaptan sich ebenso verhalten. *Ltm.*

Quecksilber.

C. Ehrmann und J. Slaus-Kantschieder. Über dalmatinische Quecksilbererze und deren chemische Untersuchung[1]). — Bei Gelegenheit von *Quecksilbererzfunden* in Dalmatien haben Vff. diese Erze untersucht und dabei die systematische quantitative Analyse mit der Buchkaschen Hg-Probe verglichen. Es hat sich gezeigt, daß diese nicht immer, namentlich bei stark sulfidischen Erzen, auch wenn die üblichen Zuschläge gemacht werden, ganz zuverlässig ist. Die Vff. geben eine andere nasse Methode an, die genaue Resultate liefert und in kurzer Zeit auszuführen ist. Das Erz wird mit HNO_3 bis zur vollständigen Zers. der Sulfide erhitzt, dann wird die dreifache Menge HCl zugesetzt und bis zum Verjagen des Cl erwärmt. Nach dem Verdünnen wird ein Teil des Filtrats mit H_2S gefällt. Der Sulfidniederschlag wird in bromhaltiger HCl gelöst, nach Verjagen des Br wieder aus der Lsg. mit H_2S gefällt, filtriert, auf dem Filtertiegel mit gelbem Schwefelammonium, dann mit heißer HNO_3 (1:3) zur Entfernung von CuS und PbS behandelt, nach dem Auswaschen noch zur Beseitigung von S mit Na_2SO_3 gewaschen und schließlich nach Waschen mit H_2O gewogen. Durch Verflüchtigung des HgS ist schließlich eine Kontrolle möglich. Die untersuchten Erze bestanden in der Hauptsache aus Schwerspat, in dem neben anderen Sulfiden (in geringer Menge) und Fe_2S_3 (in größerer Menge), Zinnober in geringerem oder stärkerem Grade enthalten war. *Ltm.*

Jean Billitzer. Elektrische Herstellung von kolloidalem Quecksilber und einigen neuen, kolloidalen Metallen[2]). — Vf. gelang es, durch Elektrolyse von sehr verd. Lsgg. von $HgNO_3$ bzw. $AgNO_3$ (0,004- bis 0,003 fach normal) bei 220 Volt und 0,2 bis 0,5 Amp. an der Kathode braune Fll. entstehen zu sehen, die unzweifelhaft kolloides Metall enthielten. Die Erscheinung tritt nur bei Anwendung großer Elektroden, gleichviel welchen Materials, ausgenommen von Quecksilber, auf. Bei allen diesen Versuchen ist kein Lichtbogen zu bemerken. Ferner ist es dem Vf. gelungen, eine ganze Reihe von Metallen elektrisch von der Kathode durch den Lichtbogen zu zerstäuben, als er ein schwer zerstäubbares Metall mit dem zu zerstäubenden elekrolytisch überzog und dann den Lichtbogen bildete. Er konnte so kolloides Cu, Ni, Fe, Zn und Pb darstellen. Lockere Verteilung und rauhe Oberfläche sind hier die Bedingungen, die die Zerstäubung erleichtern oder überhaupt ermöglichen. *Ltm.*

---

[1]) Chemikerzeit. **26**, 201—202. — [2]) Ber. **35**, 1929—1935.

L. L. de Koninck und J. Lebrun. Über die Reaktion zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid und ihre Anwendung in der Analyse[1]). — Die Vff. haben die von Marozeau im Jahre 1832 empfohlene Methode der Bestimmung von KJ mit $HgCl_2$-Lsg., welche darauf beruht, daß zunächst nach $4KJ + HgCl_2 = K_2HgJ_4 + 2KCl$ eine klare Lsg. entsteht und das Ende der Rk. durch Auftreten einer Trübung durch Eintritt der Rk. $K_2HgJ_4 + HgCl_2 = 2HgJ_2 + 2KCl$ angezeigt wird, geprüft. Sie haben gefunden, daß dieselbe ungenau ist. Sie wird nur dann zu einer genauen Bestimmungsmethode, wenn unter ganz bestimmten Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Konz. der Lsg. gearbeitet wird. Dabei wird der Titer der $HgCl_2$-Lsg. auf reines KJ eingestellt. KJ, welches gar keine Cyanide und nur sehr wenig Bromide enthält, kann auch bei 15 bis 20° in n-KCl-Lsg. gelöst und mit $^1/_2$n-$HgCl_2$-Lsg. titriert werden. *Ltm.*

Erwin Rupp und Ludwig Krauss. Über die maßanalytische Bestimmung von Quecksilber, sowie Quecksilber und Silber[2]). — Die Volhardsche Silberbestimmungsmethode mit NH_4SCN läßt sich nach diesem Forscher nicht auf Quecksilbersalze ausdehnen. Cohn[3]) hat dies sehr genau erreicht, indem er zur *Mercurisalz*lsg. bei Ggw. von Eisenalaun einen Überschuß von $^1/_{10}$n-NH_4SCN zufügte, diesen bis zur Entfärbung mit $^1/_{10}$n-$AgNO_3$ wegbrachte und dessen Überschuß durch $^1/_{10}$n-NH_4SCN bis zur Rotfärbung bestimmte. Die Vff. haben gefunden, daß man Mercurisalze (mit Ausnahme von $HgCl_2$, da dieses zu wenig dissoziiert ist) hinreichend genau auch direkt mit NH_4SCN unter Verwendung einer konz. Lsg. von Eisenalaun als Indicator bestimmen kann, wenn man die Lsg. nicht zu verd. und stark sauer mit HNO_3 macht. Ja man kann sogar *Silbersalze* und Mercurisalze nebeneinander bestimmen, wenn man zunächst beide gemeinsam mit NH_4SCN titriert und dann das Silber für sich nach Gay-Lussac mit $^1/_{10}$n-NaCl ohne Indicator bestimmt. Die Cyanidmethode ist für diesen Zweck unbrauchbar, da sich $Hg(CN)_2$ mit NH_4SCN ebensowenig umsetzt wie $HgCl_2$ (oder vielmehr noch weniger, da es ja noch schwächer dissoziiert ist als $HgCl_2$). *Ltm.*

E. Bindschedler. Beitrag zur Elektroanalyse des Quecksilbers[4]). — Vf. hat die Neumannsche *Quecksilber*bestimmungsmethode, welche auf einer 2 bis $2^1/_2$ Stdn. andauernden Elektrolyse einer $HgCl_2$-Lsg., die mit H_2SO_4 angesäuert ist, bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung von 0,5 bis 1 Amp. und 3,5 bis 5 Volt beruht, nachgeprüft und hat gefunden, daß die angegebene Zeitdauer bei weitem nicht genügt, um alles Hg abzuscheiden. Die Bestimmung wird aber zuverlässig, wenn die Elektrolyse 7 Stdn. fortgesetzt wird. Dabei erwärmt sich der Elektrolyt auf etwa 30°. Desgleichen hat Vf. bei Nachprüfung der Neumannschen elektrolytischen Bestimmung des Hg aus KCN-Lsg. (0,5 bis 1 Amp. und 5,5 bis 6 Volt), die in 1 Stde. beendet sein soll, zu niedrige Resultate selbst bei Ausdehnung derselben auf 6 Stdn. erhalten. Dagegen fallen die Bestimmungen genau aus, wenn die Strom-

---

[1]) Bull. ass. Belg. chim. **16**, 127—139; Ref. Chem. Centr. **73**, II, 72—73. — [2]) Ber. **35**, 2015—2017. — [3]) Ber. **34**, 3502; JB. f. 1901, S. 379. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 329—332.

stärke niedrig ist, aber mindestens 0,02 Amp. beträgt und die Elektrolyse 15 Stdn. andauert. Bei höherer Stromstärke, z. B. 1 Amp., treten bei langer Dauer der Elektrolyse dadurch Verluste ein, daß der Elektrolyt, der sich auf 40° erwärmt, stark eindunstet und Hg an den von der Fl. frei gewordenen Stellen der Kathode sich verflüchtigt. *Ltm.*

Dioscoride Vitali. Bemerkungen über den chemisch-toxikologischen Nachweis von Quecksilber[1]). — Vf. hat nachgewiesen, daß bei der Oxydation des organischen Gewebes zwecks Nachweises von Metallen etwa unzers. gebliebenes Fett oder auch seifenartige Substanzen kein Metall zurückhalten. Er hat dann weiter gefunden, daß bei der Oxydation der organischen Substanz, welche etwa noch in dem durch H_2S erhaltenen Niederschlage enthalten ist, mit konz. HNO_3 bei Ggw. von Hg aus dem HgS ein weißer Körper entsteht. (Das ist natürlich das bekannte Salz $Hg_3S_2(NO_3)_2$, auf das schon in jedem Lehrbuch der qualitativen Chemie zur Vermeidung eines Übersehens des Hg aufmerksam gemacht wird. D. Ref.) Vf. empfiehlt, bei Eintritt dieser Rk. den weißen Körper in Königswasser zu lösen und die Lsg. auf Pb und Hg zu prüfen. *Ltm.*

W. J. Kurbatow. Über die latente Verdampfungswärme des Quecksilbers[2]). — Die latente Verdampfungswärme des *Hg* wurde nach der Mischmethode bestimmt. Das *Hg* wurde aus einer Porzellanretorte in das Kalorimeter destilliert. Vf. bestimmte experimentell die mittlere spez. Wärme des *Hg* für das Intervall zwischen 20 und 335° und fand sie = 0,037 31, wobei die Abweichungen nicht mehr als ± 1 Proz. betragen. Die Verdampfungswärme beträgt 67,8 Cal. Die Dampfdichte beträgt auf *H* bezogen 100,3, was der theoretischen sehr nahe kommt und der Annahme einer hohen kritischen Temperatur für *Hg* entspricht. Die Troutonsche Konstante 21,5 läßt darauf schließen, daß das *Hg* im flüssigen Zustande nicht assoziiert ist. Interessant ist es, daß die mittlere spez. Wärme, welche von 0 bis 250° sich von 0,0334 auf 0,0321 verringert, oberhalb 250° wieder zu steigen beginnt. *Lw.*

N. Puschin. Über die Legierungen des Quecksilbers[3]). — Während das Vorhandensein von bestimmten Verbb. zwischen Hg und den Leichtmetallen schon als sicher feststehend betrachtet werden kann, liegen über die Legierungen von Hg mit Schwermetallen in dieser Beziehung sich widersprechende Beobachtungen verschiedener Forscher vor. Vf. untersuchte nun, ob bestimmte chemische Verbb. von Hg mit Zn, Cd, Bi, Pb und Sn überhaupt existieren. Er wandte drei Bestimmungsmethoden an: Messung der Schmelztemperaturen der Amalgame, Messung ihrer EMK und Untersuchung ihrer Mikrostruktur. Die Messung der Schmelztemperaturen, welche als eine der empfindlichsten Methoden bei der Entscheidung derartiger Fragen gelten kann, ergab, daß das Hg mit den oben erwähnten Metallen keine bestimmten chemischen Verbb. bildet, sondern daß es mit Zn und Bi mechanische Gemenge, mit Cd, Pb und Sn feste Lsgg. bildet. Dieses Resultat wurde durch die Messung der EMK der Ketten, welche nach dem Schema Metall | Metallsalzlsg. | Metallamalgam zusammengesetzt waren, bestätigt. Es zeigte sich, daß bei

---

[1]) Boll. chim. farm. 41, 149—153; Ref. Chem. Centr. 73, I, 1075. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 659—665. — [3]) Daselbst, S. 856—904.

Zn- und Bi-Amalgamen keine Potentialerniedrigung im Vergleich zu den reinen Metallelektroden stattfand, und daß sie auch bei Sn-, Cd- und Pb-Elektroden sehr gering war. Nur bei der Kette Pb | $^{1}/_{1}$ $Pb(NO_3)_2$ | HgPb wurde gefunden, daß bei einem Gehalt von 33 Atomproz. Pb und mehr im Amalgam die Potentialdifferenz zu steigen beginnt und sich einem konstanten Werte nähert. Vf. erklärt aber diese Erscheinung durch die chemische Rk. der $Pb(NO_3)_2$-Lsg. auf das Pb-Amalgam. Ebenso zeigte die Untersuchung der EMK der Kette Cu | $^{1}/_{1}$ $CuSO_4 . 5H_2O$ | Cu_xHg, daß auch bei einem Verhältnis von 0,4 *Cu* zu 99,6 *Hg* im Cu-Amalgam die chemische Natur des Cu unverändert bleibt. Auch die Untersuchung der Mikrostruktur der Amalgame bestätigt diese Schlüsse. Die Legierungen zeigen unter dem Mikroskop die Kristallformen der reinen Metalle. So kristallisiert Bi aus Hg in Rhomboëdern, die genau den bei dem reinen Bi beobachteten entsprechen. Ebenso zeigen Pb-Amalgame Kristalle des regulären Systems. Sn-Amalgame kristallisieren hexagonal, und zwar unabhängig davon, ob die Amalgame viel oder wenig Sn enthalten, wodurch die Angaben über die rhombische oder reguläre Kristallform des Sn als unzutreffend erwiesen werden. Ebenso kristallisieren die Zn-Legierungen hexagonal. Entsprechend dem Umstand, daß in der Kurve der Schmelztemperaturen der Cd-Legierung bei 63 Atomproz. Cd eine Biegung stattfindet, wurde auch hier beobachtet, daß Legierungen, welche weniger als 63 Proz. Cd enthalten, kleine hexagonale Kristalle darstellen, diejenigen aber, welche mehr als 63 Atomproz. Cd enthalten, große, oft schon mit dem bloßen Auge sichtbare sternförmige Gruppen ebenfalls hexagonalen Systems bilden. Daraus folgt, daß in dieser Legierung das Hg hexagonal kristallisiert, wodurch die Angabe in der Literatur, nach der das Hg regulär kristallisiert, zweifelhaft wird. Für die Annahme, daß das Hg hexagonal kristallisiert, spricht auch der Umstand, daß es im periodischen System in derselben Gruppe wie Be, Mg, Zn und Cd steht, die alle hexagonal kristallisieren. Diese Untersuchungen zeigen also, daß in den Amalgamen der Schwermetalle feste Lsgg. oder isomorphe Gemenge der Metalle vorliegen, aber keine chemischen Verbindungen. *Lw.*

H. C. Bijl. Die Natur der Cadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten [1]). — Die Punkte des Anfangs der Erstarrung der *Cadmiumamalgame* konnten thermisch und dilatometrisch, die Endpunkte der Erstarrung dilatometrisch genau festgelegt werden. Die Erstarrungsanfangskurve zeigt bei 188° einen Knick, der 65 Atomproz. Cd entspricht. Auch die Erstarrungsendpunktskurve, die von der ersten Kurve verschieden ist, zeigt bei 188° eine Lücke, die durch ein horizontales Stück verbunden ist. Dieses Verhalten weist auf die Ggw. zweier nicht miteinander mischbarer fester Cd-Hg-Legierungen hin. Dann hat der Vf. die EMK der verschiedensten Cd-Hg-Amalgame gegen ein 12,04 atomprozentiges Amalgam bei 25, 50 und 75° gemessen. Da hat sich nun einmal gezeigt, wie schon aus der graphischen Darst. des Erstarrungsbeginnes und -endes der verschiedenen Amalgame hervorgeht, daß bei 25° die EMK der Amalgame zwischen 9 und 24 Atomproz. Cd dieselbe ist, bei 50° die EMK der Amalgame zwischen 17,5 und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **41**, 641—671.

etwa 31 Atomproz. Cd, bei 75° zwischen 24 und 35 Atomproz. Cd. Wir befinden uns hier in dem Gebiete fest-flüssig, es ändert sich das Mengenverhältnis wohl zwischen festem und flüssigem Amalgam, nicht aber die Zus. eines jeden. Außerhalb der bezeichneten Gebiete steigt die EMK mit dem Gehalt an Cd an (das erste Atomproz. Cd erhöht die EMK um über 1000 Millivolt bei 25°); aber es wird noch ein Gebiet konstanter EMK erreicht, und dieses liegt bei 25° zwischen 65,5 und 80 Atomproz., bei 50° zwischen 67 und 78,5 Atomproz. und bei 75° zwischen 67,5 und 77 Atomproz. Cd, d. h. in dem Gebiete, wo nur feste Amalgame existieren. Das bedeutet, daß hier ein wechselndes Gemisch von zwei Mischkristallen mit je gleicher Zus. in dem festen Amalgam vorhanden ist. Wenn man diese Grenzen gleicher EMK verbindet, so erhält man zwei Gerade, die gerade die Lücke in der Kurve der Erstarrungsendpunkte einschließen und bei tieferen Temperaturen etwas auseinandergehen. Die EMK der untersuchten Ketten stellte sich im allgemeinen schnell zu einem konstanten Werte ein, am längsten dauerte die Einstellung von Elementen, die in der Nähe des Endpunktes des ersten horizontalen Stückes der Isothermen liegen, namentlich dann, wenn das Element stark unterkühlt wurde, weil es dann sehr lange dauert, bis sich die schon vorher anwesenden Kristalle zu homogenen Mischkristallen umlagern. Daher kommen die Unregelmäßigkeiten, die früher von Jaeger und Cohen am Westonelemente beobachtet wurden. Aus den gefundenen EMKK wurden dann endlich noch die Wärmemengen berechnet, die bei Überführung von 1 g-Atom Cd in die verschiedenen Amalgame entwickelt werden, und ihre Bedeutung für die Beschaffenheit der Amalgame als ein- oder mehrphasige Gebilde besprochen. *Ltm.*

C. Paal. Über kolloidales Quecksilberoxyd [1]). — Ebenso wie das *Hydrosol* des Silberoxyds läßt sich auch das des *Quecksilberoxyds* durch Lösen der Quecksilbersalze der Protalbin- und Lysalbinsäure in Natronlauge erhalten und durch nachherigen abwechselnden Zusatz von $HgCl_2$ und NaOH bis zur Erzeugung eines bleibenden Niederschlages sehr an HgO anreichern. Bei der Dialyse gehen nur ganz geringe Hg-Mengen durch die Membran, die offenbar noch nicht umgesetzt sind. Vf. hat so Präparate mit einem Gehalt bis über 40 Proz. an Hg erhalten. Es handelt sich hier ebenso wie beim Ag_2O um Kolloidgemische des Oxyds mit protalbinsaurem bzw. lysalbinsaurem Natrium. Auch diese lassen sich undialysiert durch A., dialysiert durch Eindunsten bei 40° in ein festes Hydrosol umwandeln. Die Präparate müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da dieses stark reduzierende Wirkung ausübt und unl. Quecksilber erzeugt. *Ltm.*

Em. Dufau. Rotes Quecksilberoxyd auf nassem Wege [2]). — Unreine *Mercurioxyd*präparate besitzen in der Therapie, namentlich der Augenheilkunde, sehr große Nachteile, die Vf. beschreibt. Er gibt deshalb eine Vorschrift zur Darst. reinen, roten HgO auf nassem Wege an: 100 g $HgCl_2$ werden in 500 ccm destilliertem W. gelöst, und zu dieser Lsg. wird eine Lsg. von 180 g K_2CO_3 in 500 ccm destilliertem W. gesetzt. Die Mischung erhitzt man so lange zum Sieden, bis der erst braune

[1]) Ber. 35, 2219—2223. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 16, 439—442.

Niederschlag rot geworden ist. Dann gießt man die über dem abgesetzten Niederschlage stehende Fl. ab und erhitzt den Niederschlag mit 500 ccm H_2O, die 15 bis 20 g KOH enthalten, wieder einige Minuten zum Sieden. Zum Schluß wird der Niederschlag so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Cl′ mehr nachzuweisen ist. Das erhaltene Präparat ist ein orangerotes Pulver, welches ohne Rückstand sich verflüchtigen läßt und auch in schwachen Säuren ohne Gasentw. l. ist. Unter dem Mikroskop kann man sehr kleine Kristalle entdecken. Das Pulver läßt sich gut zerreiben. Es besitzt den Charakter des gelben HgO und läßt sich zu Salben, die sehr angenehm im Gebrauch sind, verarbeiten. *Ltm.*

Karl Schick. Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissoziation[1]). — Der Vf. hat die Löslichkeit der beiden *Quecksilberoxyde* in W. von der spez. Leitfähigkeit $1 . 10^{-6}$, welches er sich durch sorgfältige Dest. von erst mit saurer $KMnO_4$-Lsg., dann mit $Ba(OH)_2$ behandeltem W. hergestellt hatte, untersucht. Gleichgewicht zwischen HgO und der Lsg. wurde von oben und unten in 6 bis 7 Tagen sicher erreicht, der Gehalt wurde einmal durch Eindampfen, das andere Mal durch Titration der mit einem großen Überschuß an NaCl versetzten Lsg. mit $^1/_{50}$ n-Säure unter Anwendung von Phenolphtaleïn ausgeführt. Die Titration ergab stets um 3 Proz. niedrigere Werte als die direkte Wägung des Eindampfrückstandes. Vf. findet nach den Eindampfungsrückständen die Löslichkeit des gelben HgO zu 1 : 19300, des roten zu 1 : 19500 bei 25°. Es besteht also nur eine Differenz von 1 Proz. Vf. nimmt an, daß er die Löslichkeit des gröbsten Pulvers bestimmte, da seine Zahl ungefähr mit der von Hulett für ein grobes Pulver bestimmten übereinstimmt, und meint, daß durch das Schütteln sowohl gelbes als rotes HgO in ein gleich grobes Pulver mit gleicher Löslichkeit übergehe, wenn nur die Bewegung lange genug dauert. In $^1/_{50}$ n-KCl-Lsg. besteht dagegen ein Unterschied von 5 Proz. zwischen den Löslichkeiten des roten und gelben HgO. Offenbar ist aber beim roten Oxyd das Gleichgewicht noch nicht erreicht. Bei diesen Schüttelversuchen wird übrigens ein ganzer Teil des roten Oxyds in gelbes umgewandelt. In Alkalien, z. B. $Ba(OH)_2$, ist HgO viel löslicher als in W., was offenbar in der Bildung eines anodischen Komplexes seinen Grund hat. HgO wirkt nicht merklich verseifend auch nach langer Einw. auf Äthylacetat ein. Die Leitfähigkeit seiner Lsg. ist auch nur um ein geringes größer als die des W. ($2,1 . 10^{-6}$ im Verhältnis zu $1 . 10^{-6}$). Bei Ggw. von H_2O ändert das gelbe HgO beim Erwärmen seine Farbe nach und nach in Rot um, aber es besteht kein Umwandlungspunkt. Beim Abkühlen wird es immer heller gelb. Die Rk. $HgO + 2KCl + H_2O \rightleftharpoons HgCl_2 + 2KOH$ geht nur dann praktisch unendlich schnell und vollständig vor sich, wenn KCl in großem Überschusse vorhanden ist. *Ltm.*

T. W. Richards und E. H. Archibald. Die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen[2]). — Die Normalkalomelelektrode ist Potentialschwankungen mehr ausgesetzt als die $^1/_{10}$ n-Elektrode. Dies rührt von der Einw. des KCl auf *Mercurochlorid* her, die in konz. Lsg. größer ist

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 42, 155—173. — [2]) Daselbst 40, 385—398.

als in verd. Die Vff. haben diese Einw. gelöster Chloride systematisch untersucht. Die Rk. ist keine katalytische, sondern führt zu einem bestimmten Gleichgewicht. Es bilden sich Mercurichlorid und Hg. NaCl und HCl haben die stärkste Wirkung, während dieselbe aber mit wachsenden Konzz. an NaCl immer weiter zunimmt, erreicht sie bei HCl ein Maximum. Die Wirkung ist schwächer beim $CaCl_2$ und erreicht ebenfalls ein Maximum, noch geringer beim $BaCl_2$ und gar nicht zu bemerken beim $CdCl_2$. Geht schon hieraus hervor, daß die Erhöhung der Konz. von Cl′ in der Lsg. die Schuld an der Einw. hat, welche ein komplexes Ion erzeugt, so wird dies bewiesen dadurch, daß die Leitfähigkeit einer 2n-NaCl-Lsg. durch Sättigung mit $HgCl_2$ nur wenig vermindert wird. Ferner zeigen $BaCl_2$- und NaCl-Lsgg. zunehmende Leitfähigkeit mit zunehmender Konz., während in $CaCl_2$- und HCl-Lsgg. die Leitfähigkeit bei 6n-Lsg. ein Maximum erreicht. Dieses Maximum liegt aber ihrem Wirkungsmaximum auf HgCl-Lsgg. ganz nahe. Der Betrag, bis zu dem die Rk. zwischen HgCl und Cl′ in nicht zu konz. Lsgg. fortschreitet, ist nahe eine einfache Funktion von $[Cl']^2$. Das deutet darauf hin, daß das komplexe Ion $HgCl_4''$ gebildet ist, dessen Salze in verd. Lsg. vollkommen, in konz. immer weniger dissoziiert sind. Bringt man hierfür eine Korrektur an, so kann man alle Werte bis zur 10n-Lsg. in Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen. Die Rk. kann als Mittel zur Bestimmung der Konz. von Cl′ dienen. Die entsprechenden Rkk. treten noch schärfer bei Bromiden und Jodiden, weniger scharf bei Sulfaten hervor. Bei Bestimmung von Hg als HgCl muß man auf die lösende Einw. von Cl′ acht geben, in verd. Lsg. und mit geringem Überschuß von Cl′ arbeiten. *Ltm.*

Harry Morse. Über die Dissoziation der Mercurihaloide[1]). — Es läßt sich durch Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Haloide in Lsgg. von Mercuriionen die Dissoziation der Mercurihaloide bestimmen. Zu dem Zwecke hat der Vf. zunächst die Dissoziation des Mercurinitrats ermittelt durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung. Er fand für die Konz. von $Hg^{\cdot\cdot}$ in einer n-Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ in n-HNO_3 den Wert 0,4, für $^1/_{10}$n-Lsgg. 0,04 angenähert. Dann hat Vf. die Löslichkeit von AgCl, AgBr und AgJ in Mercurinitratlsgg. verschiedener Konz. bestimmt und namentlich eine große Reihe von Versuchen mit AgCl unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Dann hat Vf. die Verteilung von $HgCl_2$ zwischen H_2O und Toluol und zwischen $Hg(NO_3)_2$-Lsg. und Toluol bestimmt. Durch diese Verteilungsversuche wurde die Konstante der Rk. $Hg^{\cdot\cdot} + HgCl_2 \rightleftarrows 2\,HgCl^{\cdot}$ nämlich $\frac{[Hg^{\cdot\cdot}].[HgCl_2]}{[HgCl^{\cdot}]^2} = K_4$ zu 0,13 berechnet. Eine Löslichkeitsbestimmung von $HgCl_2$ in W. ergab bei 25° den Wert 71,71 g pro Liter oder 0,262 Mol. pro Liter. Es zeigte sich ferner, daß die Komplexbildung zwischen AgCl und $Hg(NO_3)_2$ klein ist im Vergleich zu der zwischen $HgCl_2$ und $Hg^{\cdot\cdot}$. Aus den Verteilungs- und Löslichkeitsbestimmungen ergibt sich die Konstante für

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]\,.\,[Cl']}{[HgCl^{\cdot}]} = K_3$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 709—734.

zu $3,5 \cdot 10^{-8}$. K_3 ist aber gleich dem Quotienten $\frac{K_1}{K_2}$, wenn

$$K_1 = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}] \cdot [Cl']^2}{[HgCl_2]} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[HgCl^{\cdot}] \cdot [Cl']}{[HgCl_2]}$$

ist. Aus K_4 und K_3 lassen sich aber, da $K_4 = \frac{K_1}{(K_2)^2}$ ist, K_1 und K_2 berechnen: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-14}$ und $K_2 = 2,8 \cdot 10^{-7}$. Alle K gelten für 25°. Es ergab sich, daß die Mercurihaloide in Lsg. Kationen von der Formel $HgX^{\cdot}$ senden, da auch bei Überführungsversuchen die Halogenkonz. an der Kathode zunimmt. Die Zunahme ist für AgCl sehr klein und wächst in der Reihenfolge: AgCl, $HgCl_2$, AgBr, $HgBr_2$, AgJ, HgJ_2. Die Konstanten für $HgBr_2$ und HgJ_2, die aber nicht so sicher wie für $HgCl_2$ zu ermitteln waren, sind folgende: $HgBr_2$, $K_1 = 2,0 \cdot 10^{-18}$; $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-9}$; $K_3 = 0,4 \cdot 10^{-9}$; $K_4 = 0,08$. HgJ_2, $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-25}$; $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-12}$; $K_3 = 0,4 \cdot 10^{-13}$; $K_4 = 0,016$. Es war dem Vf. möglich, durch Lösen von AgBr, AgJ, $HgBr_2$, HgJ_2 in starken Mercurinitratlsgg. und Kristallisation die Komplexsalze $2\,AgBr.Hg(NO_3)_2$, $2\,AgJ.Hg(NO_3)_2$, $HgBr_2.Hg(NO_3)_2$ und $HgJ_2.Hg(NO_3)_2$ darzustellen. Die analogen Chlorverbb. zu gewinnen, ist ihm nicht gelungen. *Ltm.*

Daniel Strömholm. Über eine Klasse von Doppelsalzen [1]. — Vf. ging darauf aus, die möglichen Doppelsalze des *Quecksilberchlorids* mit Chloriden verschiedener Basen darzustellen. Die Darst. geschah meist so, daß das Salz mit höchstem Gehalt an $HgCl_2$ aus wäss., so viel überschüssiges $HgCl_2$ enthaltender Lsg. kristallisiert wurde, daß ein Mitausfallen von $HgCl_2$ vermieden werden konnte. Wenn allerdings ein Salz von geringerem $HgCl_2$-Gehalt sehr wl. ist, konnte dessen Mitausfallen, namentlich wenn das höchste Salz (Grenztypensalz) sehr starke Zerfallstension besitzt, nicht immer vermieden werden. Oft ist auch bei der Versuchstemperatur das Grenzsalz nicht beständig. Endlich kann $HgCl_2$ schwerer l. sein als irgend ein Doppelsalz; dann kristallisiert $HgCl_2$. Das konnte vermieden werden durch Wahl eines Lösungsmittels, in dem $HgCl_2$ leichter l. ist als dieses, z. B. konz. HCl. Die Doppelsalze mit niederem Gehalt an $HgCl_2$ wurden manchmal nach einem ähnlichen Verfahren, meist aber dadurch dargestellt, daß Vf. ein Lösungsmittel, das wohl $HgCl_2$, aber nicht ein Doppelsalz löst, z. B. wasserfreien Ä., auf das Doppelsalz einwirken ließ. Dabei zeigte es sich, daß zunächst geringe Äthermengen stets so lange eine konstante Konz. der Lsg. erzeugen, als noch unzers. Doppelsalz als Bodenkörper vorhanden ist, welches hierbei nach und nach in ein anderes niederes Doppelsalz übergeht, daß dann die Konz. langsam sinkt und eine neue Konstanz erreicht, ein Zeichen, daß ein neues einheitliches Doppelsalz in der Zers. begriffen ist, usf. Diese Rk. ist umkehrbar, d. h. das niedere Doppelsalz ist durch Zuführung einer äth. $HgCl_2$-Lsg., deren Konz. höher ist, als der konstanten Konz. des Ä. an $HgCl_2$ bei der Zers. des nächst höheren Doppelsalzes entspricht, in dieses letztere überführbar, wobei die Ä.-Lsg. die genannte konstante Konz. an $HgCl_2$ annimmt. Diese konstante Konz. wird vom Vf. Zersetzungstension genannt. Durch thermodynamische

[1]) J. pr. Chem. [2] 66, 423—474 u. 517—551.

Überlegungen wurde bewiesen, daß diese Tensionen der Doppelsalze mit fallendem Gehalt derselben an $HgCl_2$ kleiner werden. Es trat manchmal die Anomalie ein, daß sich ein höheres Salz mit einer bestimmten konstanten Tension schnell in ein niederes umwandelte, wobei ein dazwischen liegendes übersprungen wurde, welches sich dann erst später mit höherer Tension bildete. Das hat sicher seinen Grund darin, daß die Bildung des niederen Salzes mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit vonstatten geht als die Bildung des höheren Salzes. Es liegt nämlich deshalb keine Übersättigungserscheinung vor, weil ein Kristall des höheren Salzes beim Einbringen in die Lsg. nicht die Bildung desselben beschleunigt. In anderen Fällen war dieselbe Erscheinung doch durch Übersättigung zu erklären. Dann hat Vf. das Teilungsverhältnis von $HgCl_2$ zwischen Ä. und W. und Ä. und A. bestimmt und gefunden. daß dasselbe wohl für reines $HgCl_2$ konstant ist, nicht aber für das aus Doppelsalzen von solchem unreinen Ä. aufgenommene $HgCl_2$, dieses vielmehr nur dann konstant wird, wenn man die Existenz von Mol.-Verbb. der Zus. $HgCl_2H_2O$ und $HgCl_2C_2H_5OH$ annimmt. Die vom Vf. dargestellten Verbb. sind folgende: $(CH_3)_3SCl + HgCl_2$, durch Abbau höherer Doppelsalze und aus theoretischer H_2O-Lsg. der Komponenten erhalten, Smp. 193° unter Zers. $(CH_3)_3SCl + 2HgCl_2$, analog dargestellt, aus H_2O-Lsg. der Komponenten in langen Nadeln kristallisierend, Smp. 128°; Grenztypensalz, $(CH_3)_3SCl + 6HgCl_2$, rhomboëdrische Kristalle, Smp. 174°, D. 4,169. $(CH_3)_2(C_2H_5)SCl + HgCl_2$, Smp. 117 bis 119°, und $RCl + 2HgCl_2$, Smp. etwa 119°, wurden durch Abbau aus $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 200°, D. 4,106, dargestellt. $(CH_3)(C_2H_5)_2SCl + HgCl_2$, Smp. zwischen 64 und 73°, und $RCl + 2HgCl_2$, Smp. 98 bis 99°, durch Abbau von $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 203°, D. 4,015. $(C_2H_5)_3SCl + 2HgCl_2$, Smp. 126 bis 127°, aus Lsgg. von $HgCl:RCl = 1:1$ und $2:1$ (umkristallisierbar aus HCl) und durch Abbau von $(C_2H_5)_3SCl + 6HgCl_2$ erhaltbar, Smp. 189 bis 190°, D. 3,936. $(CH_3)(C_2H_5)([CH_3]_2CH)SCl + 2HgCl_2$, lange Prismen, Smp. 88,5°, D. 2,890, und $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 208° unter Zers., D. 3,948. $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SCl + 2HgCl_2$, Smp. 71,5 bis 72°, D. 2,886, und $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 169°, D. 3,902. $(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)SCl + 6HgCl_2$, schm. nicht ganz rein bei etwa 118°. $(CH_3)(C_2H_5)([CH_3]_2CHCH_2)SCl + HgCl_2$, Smp. 50 bis 51°, $RCl + 3HgCl_2$, das letztere erhalten aus wäss. Lsg. der Komponenten als Masse feiner Nadeln oder erstarrendes Öl, Smp. 77°, beide durch Abbau von $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 147°, D. 3,816. $(CH_3)(C_2H_5)([C_2H_5][CH_3]CH)SCl + 6HgCl_2$, Smp. 175 bis 176°, D. 3,858, durch dessen Abbau $RCl + 2HgCl_2$ sicher, dagegen nicht mit Sicherheit $RCl + 2^1/_2HgCl_2$ erhalten werden konnte. $(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})SCl + 2HgCl_2$, lange haarfeine Nadeln, Smp. 83°; Grenztypensalz mit $6HgCl_2$ nicht rein erhalten. Ein dazwischen liegendes Salz existiert nicht. $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_{13})SCl + 3HgCl_2$ (Hexyl ist sekundär), lange Nadeln, Smp. 79 bis 80°, $RCl + 6HgCl_2$, in kleinen, dicken Rhomboëdern, aber nicht rein zu erhalten. Ein Zwischensalz ist nicht aufzufinden gewesen. $(CH_3)(C_3H_7)_2SCl + 2^1/_2HgCl_2$, aus den Komponenten in großen dünnen Blättern, Smp. 57°; $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 121°, D. 3,794; Grenzsalz geht direkt durch $HgCl_2$-Abgabe in das mit $2^1/_2HgCl_2$ über. $(CH_3)([CH_3]_2CH)_2SCl + HgCl_2$, kleine Kristalle; $RCl + 6HgCl_2$, Smp. 197° unter Zers.

D. 3,854; Grenzsalz geht direkt in erstes über. $(CH_3)(C_3H_7)([CH_3]_2CH.CH_2)SCl + 6\,HgCl_2$, Smp. etwa 118°, geht erst in $RCl + 3\,HgCl_2$ und dieses dann in $RCl + HgCl_2$ über. $(CH_3)([CH_3]_2CH)([CH_3]_2CH.CH_2)SCl + 6\,HgCl_2$, geht beim Abbau über in $RCl + 3\,HgCl_2$, dieses in $RCl + 2\,HgCl_2$ und dieses in $RCl + HgCl_2$. $(CH_3)([CH_3]_2CH.CH_2)_2SCl + 2\,HgCl_2$, wl. Nadeln, Smp. 103°; $RCl + 4\,HgCl_2$, nur durch Abbau des Grenzsalzes zu erhalten, Smp. 103°; $RCl + 6\,HgCl_2$, Smp. 127°. Bei dessen Abbau treten Übersättigungserscheinungen auf, so daß es langer Zeit oder eines Kristalls von $RCl + 4\,HgCl_2$ bedarf, um dieses zu erhalten. $(CH_3)(C_5H_{11})_2SCl + 2\,HgCl_2$, Smp. 68 bis 70°; kein Grenzsalz konnte erhalten werden. $O = S\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}\!>\!S(CH_3)Cl + 2\,HgCl_2$ aus den Komponenten darstellbar; $RCl + 6\,HgCl_2$, zers. sich über 230°. $(C_2H_5)_3SBr + 6\,HgBr_2$, Smp. 169°. $(CH_3)_2(CH_2.COOH)SCl + 6\,HgCl_2$, ll., große Kristalle, Smp. 185 bis 190°. $(CH_3)(C_2H_5)(CH_2COOH).SCl + 6\,HgCl_2$; $(C_2H_5)_2(CH_2COOH)SCl + 6\,HgCl_2$, kleine Kristalle $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH-COOH}{CH_2-CH_2}\!>\!S(CH_3)Cl + 6\,HgCl_2$, kleine Rhomboëder. $(CH_3)H_3NCl + 2\,HgCl_2$; ein höheres Salz konnte nicht dargestellt werden. $(CH_3)_2H_2NCl + 3\,HgCl_2 + H_2O$, auch hier gibt es kein Grenztypensalz. Das Salz läßt sich entwässern und geht dann über in $RCl + 2\,HgCl_2$ mit einer Tension gleich freiem $HgCl_2$. $RCl + 2\,HgCl_2$ geht auch durch konz. $HgCl_2$-Lsg. nicht in $RCl + 3\,HgCl_2$ über. Endlich $RCl + HgCl_2$. $(CH_3)_3HNCl + 6\,HgCl_2 + H_2O$ gibt im Exsiccator $RCl + 6\,HgCl_2$. Dieses geht sofort in $RCl + 2\,HgCl_2$ über. $(CH_3)_4NCl + 6\,HgCl_2$ geht auch sofort, aber in $RCl + HgCl_2$ über. $(C_2H_5)_2H_2NCl + 6\,HgCl_2 + H_2O$ verliert sein H_2O erst bei 75°, aber gibt offenbar kein Doppelsalz $RCl + 6\,HgCl_2$, sondern ein Gemisch von $RCl + 3\,HgCl_2$ und $HgCl_2$, da es die Tension freien $HgCl_2$ hat. Auch das wasserhaltige Salz gibt mit Ä. sofort $RCl + 3\,HgCl_2$, dieses geht dann in $RCl + HgCl_2$ über. $(C_2H_5)_3HNCl + 6\,HgCl_2$ geht sofort in $RCl + 2\,HgCl_2$ über. $(C_2H_5)_4NCl + 6\,HgCl_2$ gibt mit Ä. nach und nach $RCl + 3\,HgCl_2$, $RCl + 2\,HgCl_2$, $RCl + HgCl_2$. $(C_6H_5)(CH_3)_2NCl + 6\,HgCl_2$ gibt mit Ä. das wl. Salz $RCl + HgCl_2$. $(C_6H_5)(C_2H_5)([CH_3]_2CH)HNCl + 4\,HgCl_2$, feine Nadeln, Smp. 137 bis 140°, geht sofort in $RCl + HgCl_2$ über. $NH_4Cl + 5\,HgCl_2$, ll., konnte nur aus Lsgg. mit ungeheurem Überschuß an $HgCl_2$ in konz. HCl gewonnen werden. Es geht durch Ausschütteln mit Ä. in $NH_4Cl + HgCl_2$ und $NH_4Cl + 1^1/_2\,HgCl_2$ über. Außerdem bestehen die Salze $2\,NH_4Cl + 3\,HgCl_2$ und $CsCl + 5\,HgCl_2$, nach der gewöhnlichen Methode zur Darst. der Grenztypensalze gewonnen. $CH_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-N(CH_3)_3Cl}{CH_2-N(CH_3)_3Cl} + 6\,HgCl_2$ (oder $7\,HgCl_2$?), geht durch Ä. sehr langsam über in $RCl_2 + 2\,HgCl_2$. Piperaziniumdichlorid gibt ein höchstes Doppelsalz mit 4 oder vielleicht sogar 5 Moll. $HgCl_2$. Tetramethylpiperaziniumdichlorid gibt ein Grenzsalz mit 6 oder 7 Moll. $HgCl_2$ und ein sehr wl. Salz mit $4\,HgCl_2$. Vf. hat dann $HgCl_2$-Doppelsalze mehrwertiger Metalle dargestellt und namentlich ein Ca-Salz untersucht, welches auf 1 Mol. $CaCl_2$ mindestens 5,5 Moll. und höchstens 6 Moll. $HgCl_2$ enthält und offenbar die Formel $CaCl_2 + 6\,HgCl_2 + 6\,H_2O$ besitzt. Die Grenztypen der Doppelsalze mit anderen mehrwertigen Metallen

enthalten alle wohl nicht mehr als $6\,HgCl_2$, sind also von demselben Typus wie die der einwertigen Basen. Die Grenztypensalze mit $6\,HgCl_2$ sind sämtlich isomorph rhomboëdrisch. In einigen Fällen kann aber auch $RCl + 5\,HgCl_2$ als Grenztypensalz gelten. Die Tension dieser Grenzsalze richtet sich nach folgendem Gesetz: „Substitution eines H-Atoms, das beim zentralen Atom oder bei einem C-Atom steht, welches unmittelbar an das zentrale Atom gebunden ist, durch CH_3 wirkt in der Regel herabsetzend auf die Tension ein, eine ähnliche Substitution eines vom zentralen Atom weiter entfernten H-Atoms wirkt dagegen vergrößernd." Dieselbe Regel gilt auch für die anderen niederen Salze. Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 oder COOH erhöht, Ersatz von zwei β-ständigen H-Atomen durch SO (unter Ringschließung) erniedrigt die Tension. Eine niedrige Tension geht Hand in Hand mit einem hohen Smp. und umgekehrt. Von isomeren Doppelsalzen $RCl + 6\,HgCl_2$ hat dasjenige mit höherer Tension auch in der Regel größeres Mol.-Vol. Wegen der Konstitution der Doppelsalze, die sich wohl sehr gut nach der Wernerschen Theorie erklären ließe, die aber der Vf. wegen Entstehung einer langgliedrigen Reihe nicht angewendet wissen will, ergeht sich Vf. in ziemlich ausgedehnten Spekulationen, denen der Referent nicht beizustimmen vermag. Referent glaubt vielmehr, daß die Wernersche Theorie der Mol.-Verbb. auch hier vollkommen ausreichen würde. *Ltm.*

Hermann Grossmann. Über die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Alkalirhodanide[1]). — Vf. hat durch Lösen von $HgBr_2$ in konz. Alkalirhodanidlsgg. oder von $Hg(SCN)_2$ in Alkalibromidlsg. zwei Reihen von *Quecksilberbromidrhodaniden* darstellen können. $HgBr_2.NH_4SCN$, wasserfreie, luftbeständige Nadeln. $HgBr_2.2\,NH_4SCN + H_2O$, etwas zerfließlich, $HgBr_2.2\,KSCN$. Auch *Chloridrhodanide* von analoger Zus. hat Vf. dargestellt; sie werden zers. durch W. Die Bildung dieser Komplexsalze ist wohl die Ursache, daß $HgCl_2$ mit Rhodanion, Phosphation und Arseniation keine Niederschläge gibt, während $HgNO_3$ solche erzeugt, die aber in KCl bzw. KBr l. sind. *Ltm.*

Th. Fischer und H. von Wartenberg. Über Quecksilberoxybromid[2]). — Durch Zusammenschmelzen von 8,6 g HgO mit 14,4 g $HgBr_2$ im zugeschmolzenen Rohre und Erhitzen auf 250° während 5 Stdn. erhielten die Vff. neben unverändertem $HgBr_2$, das durch A. entfernt wurde, das *Mercurioxybromid*, $7\,HgO.2\,HgBr_2$, in schwarzen, braunrot durchsichtigen, rhombischen Blättchen, D. 9,13. 8,6 g HgO und 7,2 g $HgBr_2$ und Mischungen von 1 Mol. $HgBr_2$ mit 3, 4, 5 oder 6 Moll. HgO ergaben unter denselben Bedingungen $4\,HgO.HgBr_2$, tiefrote, rhombische Blättchen, D. 8,73, neben unverändertem $HgBr_2$ und eventuell HgO. Die übrigen von André beschriebenen Oxybromide konnten Vff. nicht erhalten. 4,3 g HgO und 14,4 g $HgBr_2$ mit 30 ccm H_2O im Rohre auf 160° 5 Stdn. erhitzt, gibt neben $HgBr_2$ das Salz $7\,HgO.2\,HgBr_2$, braune, gelb durchsichtige Tafeln, D. 8,25. 8,6 g (1 Mol.) HgO und 14,4 g $HgBr_2$ (1 Mol.) oder Mischungen von 1 Mol. $HgBr_2$ mit 3, 4, 5 und 6 Moll. HgO und 30 ccm H_2O geben unter denselben Bedingungen ein kristallinisches, rotes Salz, $4\,HgO.HgBr_2$, identisch mit dem auf

[1]) Ber. 35, 2945—2946. — [2]) Chemikerzeit. 26, 966—967 u. 983—984.

trockenem Wege erhaltenen Salze. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß beim Erhitzen von HgO mit $HgBr_2$ stets ein Gleichgewicht erreicht wird, das sich auch von der anderen Seite, d. h. durch Erhitzen der Oxybromide einstellen muß. In der Tat konnten die Vff. durch Erhitzen derselben im CO_2-Strom auf Temperaturen von 230° (Verdampfungspunkt von $HgBr_2$) den größten Teil der Oxybromide zers. in $HgBr_2$ und HgO. $HgBr_2$-Lsg. mit weniger als 1 Mol. KOH in Lsg. gibt ein braunes Salz am besten in alkoh. Lsg. von der Zus. $3HgO.HgBr_2$, anscheinend amorph. Sd. Lsgg. von $HgBr_2$ geben mit Na_2CO_3-Lsgg. ein seideglänzendes Pulver, unter dem Mikroskop als braune, gelb durchsichtige Blättchen erkennbar, von $4HgO.HgBr_2$, D. 8,73. $KHCO_3$-Lsg. erzeugt in der Kälte bei Anwendung gesättigter Lsgg. ein rotes, grobkörniges Salz, $4HgO.HgBr_2$ (dasselbe wie das auf trockenem Wege dargestellte), und ein braunes, feinkörniges Salz, $7HgO.2HgBr_2$, D. 8,25, die sich durch Schlämmen mit A. trennen lassen. Kalte und bei 60° gesättigte Lsgg. von $HgBr_2$ geben mit Marmor oder Magnesit schwarzrote Kristalle von $4HgO.HgBr_2$. Ozonisierte Luft, mehrere Stunden in einen Kolben geleitet, dessen Wände ein feiner Brei von $HgBr_2$ mit W. bedeckt, erzeugt nur 3 Proz. vom angewendeten $HgBr_2$ eines braunen Körpers $3HgO.HgBr_2$. In der Lsg., die von der Darst. unterbromiger Säure aus HgO und Brom herrührt, ist neben dieser das Salz $Hg(BrO_3)_2.HgO$ enthalten und nicht ein Oxybromid $HgO.HgBr_2$. Die vier Oxybromide $4HgO.HgBr_2$ und $7HgO.2HgBr_2$ werden von Säuren schnell, von KOH teilweise zers. Trockenes NH_3 wirkt nicht ein, NH_3-Lsg. gibt Oxydimercurammoniumbromid. KBr-Lsg. verwandelt sie in $HgBr_2$, indem die Lsg. stark alkalisch wird. Das Oxybromid $3HgO.HgBr_2$ zers. sich beim Erhitzen erst bei viel höherer Temperatur als die vier anderen in Hg, $HgBr_2$ und Sauerstoff. KOH-Lsg. verändert es selbst in der Wärme nicht. Sowohl NH_3-Gas als -Lsg. geben aber Oxydimercurammoniumbromid. *Ltm.*

R. Abegg. Über die Komplexbildung von Quecksilbersalzen. (Nach Versuchen von Cl. Immerwahr und Jander[1]). — Vf. hat die Komplexbildung von *Mercuribromid*, *Mercurijodid* und *Mercurirhodanid* mit den entsprechenden Alkalisalzen durch Löslichkeitsbestimmungen untersucht und hat das Prod. aus der Löslichkeit des Mercurihaloids in reinem W. und der Komplexkonstante wenigstens für nicht allzu große Konzz. konstant gefunden. Die Komplexe sind $HgBr_3'$, HgJ_3' usw. Dagegen wurde keine Konstanz dieses Ausdruckes für HgBr und HgJ gefunden, was wohl darauf hindeutet, daß nicht alles gelöste Hg nur als Mercurisalz, sondern auch komplexe Mercurosalze in der Lsg. vorhanden sind. HgS gibt mit Alkalisulfiden auch Komplexe. Die letzteren sind in Lsg. hydrolytisch gespalten, also deren Lsgg. enthalten S'', HS' und OH', aber S'' sind aller Analogie nach die komplexbildenden Ionen. Aus dem hydrolytischen Gleichgewicht der Alkalisulfide, z. B. Na_2S, wobei [S''] proportional $[OH']^2$ ist, und da bei der fast vollkommenen Hydrolyse des Salzes die OH'-Konz. nahezu gleich der Konz. von Na_2S ist, läßt sich ableiten, daß die Löslichkeitszunahme von HgS annähernd proportional $[Na_2S]^2$ sein muß, was für nicht zu hohe Konzz. zutrifft. Die Konstanz hört für

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 688—690.

höhere Konzz. auf, was offenbar auf Bildung von anderen Komplexen zurückzuführen ist. *Lim.*

E. Taubert. Über rotes Quecksilberjodid, HgJ_2[1]). — Dunkel blutrote, aus Bzl. gewonnene Kristalle von Quecksilberjodid wurden vom Vf. kristallographisch untersucht. Dieselben sind tetragonal und hemimorph und entweder einfache (ähnlich wie verzerrte Oktaëder), tafelartige oder Zwillings- und endlich Drillingskristalle. Als Achsenverhältnis wurde 1:0,99725 ermittelt. Die D. betrug 5,916. Die Kristalle sind optisch einachsig und haben starke negative Doppelbrechung. Es weicht dieses Jodid in seinen kristallographischen Eigenschaften stark von dem von Mitscherlich und Rammelsberg beschriebenen ab. Ein von Merck bezogenes Präparat erwies sich mit dem letzteren identisch. Es zeigte ein Achsenverhältnis 1:1,995. *Lim.*

J. H. Kastle und Jewett V. Reed. Über die Natur des Mercurijodids in Lösung[2]). — Die Vff. haben festzustellen versucht, in welcher Form das *Mercurijodid* sich in Lsg. befindet. Zu dem Zwecke haben sie Lsgg. hergestellt, die bei Temperaturen unter der Umwandlungstemperatur des roten HgJ_2, d. i. 128°, übersättigt waren. Amylalkohol erwies sich zu diesen Versuchen als nicht geeignet, weil die Übersättigung zu leicht aufgehoben wurde. Versuche in Naphtalin zeigten dagegen, daß bei 100° ein Kristall des roten HgJ_2 das metastabile Gleichgewicht nicht stört, wohl dagegen ein solcher des gelben HgJ_2 sofort die Kristallisation einleitet. Außer diesem bewirken ebenfalls Kristallisation fein gepulvertes Glas, isländischer Doppelspat, $NaNO_3$, Siderit, Hämatit, Cölestit, Flußspat und Carborundum, nicht dagegen grobes Glaspulver, Gips und Dolomit. Hieraus kann geschlossen werden, daß in Lsg. nur das gelbe HgJ_2 existiert. Daß das rote sich beim Auflösen erst in das gelbe umwandeln muß, geht auch aus weiteren Versuchen hervor, welche zeigen, daß in derselben (kurzen) Zeit sich mehr von dem gelben Jodid in derselben Menge Naphtalin löst als von dem roten. Außerdem sind die Lsgg. des HgJ_2 gelb gefärbt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben HgJ_2 ist unter verschiedenen Lösungsmitteln verschieden groß und verschieden von der Umwandlungsgeschwindigkeit in Luft, woraus der Einfluß der Lösungsmittel auf dieselbe hervorgeht. Allgemein wächst die Beständigkeit des gelben HgJ_2 mit der Viscosität des Lösungsmittels, z. B. ist es unter Amylalkohol beständiger als unter A. Lichteinw. hat eine Beschleunigung der Umwandlung zur Folge. Daher ist es den Vffn. möglich gewesen, durch Kristallisation aus Vaseline und Aufbewahrung im Dunkeln $1^1/_2$ Jahr lang gelbe Kristalle zu erhalten. nur ein Teil war in die rote Modifikation übergegangen. Dagegen wandeln sich gelbe, aus einer konz. Rohrzuckerlsg. gewonnene Kristalle bald in rote um, weil offenbar das W. diese Umwandlung begünstigt. *Lim.*

Henrik Enell. Untersuchung von Hydrargyrum jodatum flavum auf freies Quecksilber[3]). — 0,5 g Substanz schüttelt man mit 1 g JK in 10 g H_2O im Stöpselglase, gibt 25 ccm $^1/_{10}$n-Jodlsg. zu, schüttelt bis zur Auflösung des Hg und titriert den Jodüberschuß zurück. *Tr.*

---

[1]) Centralbl. f. Mineral. usw. 1902, S. 365—368; Ref. Chem. Centr 73, II, 337. — [2]) Amer. Chem. J. 27, 209—218. — [3]) Pharm. Zeitg. 47, 491.

Hugo Fürth. Zur Kenntnis der Quecksilberamidoverbindungen[1]. — Der Vf. hat es unternommen, eine Entscheidung zwischen den verschiedenen für den *schmelzbaren*, den *unschmelzbaren Präzipitat*, die *Millonsche Base* und *deren Salze* aufgestellten Formeln zu treffen. Zu dem Zwecke hat er bei 100° Jodäthyl auf diese Stoffe einwirken lassen, wobei HgJ_2 entsteht. Die Masse hat er mit HCl extrahiert und hat gefunden, daß durch Dest. mit NaOH und Na_2S das primäre Amin, $C_2H_5NH_2$, daraus zu isolieren ist. Hiernach entscheidet er sich für die von Kane[2]) aufgestellte, von Hofmann und Marburg[3]) angenommene Formel $Hg\genfrac{<}{}{0pt}{}{NH_2}{Cl}$ für den schmelzbaren Präzipitat, die auch schon daraus folgt, daß es Köhler[4]) gelang, einen substituierten Präzipitat, $C_2H_5HN{-}Hg{-}Cl$, darzustellen, welcher nach der Rammelsbergschen Formel $NHg_2Cl.NH_4Cl$ schlecht zu erklären wäre. Außerdem fand Schwarzenbach[5]), daß der unschmelzbare Präzipitat mit Acetylchlorid Acetamid liefert, eine Rk., die mit der Doppelsalzformel ebenfalls unerklärbar bliebe. Ebenso sprechen des Vfs. Versuche für die Formel $Hg<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3Cl}{NH_3Cl}$ oder $Hg<\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NH_2{-}NH_3Cl}$ für den schmelzbaren Präzipitat. Die letzte Formel würde namentlich die Umwandlung des unschmelzbaren Präzipitats durch Kochen mit NH_4Cl-Lsg. in den schmelzbaren gut erklären. Weiter ist es dem Vf. möglich gewesen, durch Einw. von NH_4Cl, NH_4NO_3 bzw. NH_3 auf Quecksilberacetamid in wäss. Lsg., das Chlorid, das Nitrat der Millonschen Base bzw. diese Base selbst darzustellen. Überschüssiges Quecksilberacetamid gibt mit salzsaurem Anilin eine gelbe Fällung, das phenylsubstituierte Chlorid der Millonschen Base; bei Anwendung überschüssigen Anilinsalzes entsteht der diphenylsubstituierte schmelzbare Präzipitat, $Hg(NH_2C_6H_5Cl)_2$. Quecksilberacetamid gibt mit $HgNO_3$ einen anfangs weißen, später gelbgrünen Niederschlag, der Mercuri- und Mercuroquecksilber in gleichen Mengen enthält. Er hat die Zus. $Hg{-}O{-}Hg{-}NO_3$. Derselbe Körper entsteht auch aus HgO und $HgNO_3$ beim Erwärmen. Quecksilberacetamid verhält sich also in allen diesen Rkk. ganz wie HgO. Vf. schlägt folgende Formeln vor: $HONH_3{-}Hg{-}O{-}HgOH$ für die Millonsche Base, $NH_2{-}Hg{-}O{-}Hg{-}OH$ für deren erstes Entwässerungsprod., $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{Hg}{Hg}>NH$ für deren zweites Entwässerungsprod., endlich $NH_2{-}Hg{-}O{-}Hg{-}Cl$ für ein Salz der Millonschen Base, da hiermit am besten gekennzeichnet ist, daß das zweite Entwässerungsprod. keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. *Ltm.*

Prafulla Chandra Rây. Studie über die Konstitution der Dimercurammoniumsalze[6]). — Es stehen sich die Ansichten von Hofmann und Marburg und von Rammelsberg und Pesci über die Konstitution des unschmelzbaren Präzipitats gegenüber. Die ersteren

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **111**, IIb, 975—989. — [2]) Ann. Chem. **18**, 294; Ann. Phys. **42**, 367; Phil. Mag. **8**, 495; **11**, 428 u. 504. — [3]) Ann. Chem. **305**, 195; JB. f. 1899, S. 777. — [4]) Ber. **12**, 2208, 2323; JB. f. 1879, S. 401. — [5]) Ber. **8**, 1234; JB. f. 1875, S. 226. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 193—196.

nehmen die Formel $HgNH_2Cl$, die anderen die Doppelsalzformel $NHg_2Cl.NH_4Cl$ als richtig an. Wird das Doppelsalz $2HgCl_2.NH_4Cl$ in Lsg. mit überschüssigem Alkali behandelt, so entsteht ein Körper, dem André die Formel $NHg_2Cl.NH_2OHg_2Cl$, Vf. die Formel $2NHg_2Cl.H_2O$ zuschreibt. Zwar entweicht aus demselben auch bei 160° noch nicht alles H_2O, und Vf. bezeichnet es als Konstitutionswasser, trotzdem wird die Verb. als Mercurammoniumverb., nicht als Mercuroxyverb. angesehen, weil bei der Behandlung des Doppelsalzes $2HgBr_2.NH_4Br$ mit Alkali neben dem $2NHg_2Br.H_2O$ noch ein wasserfreier Körper, $2NHg_2Br.HgBr_2$ sich bildet, und die Verb. bei der Erhitzung N, HgCl, Hg und H_2O gibt und nur Spuren von NH_3. Vf. meint, daß im unschmelzbaren Präzipitat ein tautomerer Körper vorliegt, dem beide Formeln zukommen. Vf. will schließlich nur eine Klasse von Verbb., die Dimercurammoniumverbb., annehmen, in die auch die sonst als Mercuroxyammoniumverbb. bezeichneten Stoffe mit untergebracht werden sollen. *Ltm.*

Jatindranâth Sen. Über die Zersetzung der Mercurammoniumsalze unter dem Einfluß der Wärme [1]). — Vf. hat gefunden, daß *unschmelzbarer weißer Präzipitat*, NH_2HgCl, gewonnen durch Zufügung einer mäßig verd. Lsg. von NH_3 zu einer ziemlich starken $HgCl_2$-Lsg. bis zu schwachem Geruch derselben, bei der Erhitzung im CO_2-Strom $^1/_3$ des Gesamtstickstoffs als solchen, $^2/_3$ als NH_3 abgibt; dann entsteht Calomel, aber nebenbei noch etwas NH_4Cl, dessen Bildung wohl auf die Einw. von NH_3 auf HgCl zurückzuführen ist; denn das HgCl ist immer etwas grau gefärbt. Vf. hat dann ferner die Einw. von NH_3 auf HgCl studiert und gefunden, daß bei möglichstem Ausschlusse von W. sich HgCl nur langsam und oberflächlich schwärzt, während Feuchtigkeit die Rk. sehr beschleunigt. Bei der Rk. entsteht keine Spur von weißem, unschmelzbarem Präzipitat, da alles Cl durch KOH ausgezogen wird (während Präzipitat nur die Hälfte seines Cl-Gehaltes abgibt). Dagegen entsteht stets durch trockenes NH_3 ein wenig, durch feuchtes mehr NH_4Cl. Trockenes NH_3 erzeugt die Verb. $NH_3.HgCl$, bei Ggw. von H_2O entsteht dagegen NH_2Hg_2Cl. Einige Forscher betrachten diese letztere Substanz als ein Gemisch mit einem Gehalt an metallischem Hg, jedoch kann die Tatsache, daß durch konz. HCl Quecksilberkügelchen sich bilden, nicht als Beweis gelten, da auch HgCl sich schließlich so verhält. *Dimercurammoniumchlorid*, durch heftiges Kochen von unschmelzbarem Präzipitat mit H_2O erhalten, mit der Zus. $NHg_2Cl.H_2O$, gibt beim Erhitzen N, Hg und HgCl (und höchstens Spuren von NH_3). *Dimercurammoniumbromid*, $2NHg_2Br.H_2O$, erhalten durch Einw. von KOH auf das Doppelsalz $2HgBr_2.NH_4Br$, verhält sich beim Erhitzen ganz analog wie das Chlorid. *Ltm.*

Prafulla Chandra Rây. Dimercurammoniumnitrit und seine Halogenderivate [2]). — *Mercuronitrit* wird durch H_2O teilweise zers. in Hg und eine Lsg. von Mercuro- und Mercurinitrit, so daß etwa 22 Proz. des $HgNO_2$ unzers. bleiben. Zusatz von NaCl gibt einen Niederschlag von HgCl und in Lsg. ein Doppelsalz, Mercurinatriumnitrit. Die Lsg. gibt mit NH_3 einen Niederschlag von NHg_2NO_2 mit nicht ganz $^1/_2$ Mol.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 197—208. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 644—65?.

H_2O. Das Verhalten ist ganz analog dem Nitrat. Vf. schließt sich der Rammelsberg-Pescischen Schreibweise, die Dimercurammoniumsalze annimmt, an und schreibt für das Nitrit: $2NHg_2NO_2.H_2O$. Beim Erhitzen gibt es nitrose Gase, Hg, HgO und H_2O, ohne zu schmelzen. Wird das Nitrit in HCl oder HBr gelöst, so entweichen nitrose Gase und man erhält $2HgCl_2.NH_4Cl$ bzw. $2HgBr_2.NH_4Br$. Das Chlorid ist ll. in W., das Bromid wird durch W. in seine Komponenten gespalten. Überschuß von verd. KOH erzeugt $2NHg_2Cl.H_2O$ bzw. $2NHg_2Br.H_2O$. Das letztere gibt beim Lösen in HCl das Doppelsalz $2HgCl_2.NH_4Br$, und dieses erzeugt mit KOH das Ausgangsmaterial zurück. Ungenügende Mengen von KOH geben mit einer heißen Lsg. von $2HgBr_2.NH_4Br$ vielleicht das Salz $2NHg_2Br.HgBr_2$. Mit dem Chlorid konnte kein Körper erhalten werden, dessen Analysen auf einen analogen Körper stimmten. *Ltm.*

Prafulla Chandra Rây. Dimercurammoniumnitrat[1]). — Wird Dimercurammoniumnitrit mit Halogenwasserstoffsäure behandelt, so entweichen nitrose Gase, und es entsteht eine klare Lsg., aus der Doppelsalze von dem Typus $2HgX_2.NH_4X$ kristallisiert erhalten werden können. HNO_3 dagegen erzeugt unter gleichen Umständen auch nitrose Gase, aber nebenbei einen unl. Körper, $2NHg_2NO_3.H_2O$. Derselbe Körper entsteht bei Behandlung einer möglichst neutralen Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ mit verd. NH_3-Lsg., bis die Fl. deutlich danach riecht. Die Analysen schwanken allerdings sehr bedeutend, die größte Abweichung für den Hg-Gehalt beträgt 1,5 Proz.! Die gewonnenen Substanzen zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, mit plötzlichem Knall unter Abgabe nitroser Dämpfe, Hg und H_2O. *Ltm.*

A. Hantzsch. Über strukturisomere Quecksilbercyanurate[2]). — Dem Vf. ist es in Gemeinschaft mit W. Caldwell und Hugo Bauer gelungen, nachzuweisen, daß die *Mercurisalze* der für sich tautomeren *Cyanursäure* ebenso wie die Ester derselben in zwei isomeren Formen, die nicht ineinander überführbar sind, auftreten. Das Natriumsalz der Cyanursäure ist entsprechend dem stark positiven Alkalimetall nur als Sauerstoffsalz, $(CN)_3(ONa)_3$, bekannt. Aus diesem bildet sich durch Fällung mit überschüssigem Mercuriacetat oder -chlorid bei 0° ein weißer, voluminöser Niederschlag, der das Sauerstoffsalz $(CN)_3(O\,hg)_3 + 2H_2O$ ist, da er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit NaOH gelb färbt und endlich gänzlich in HgO und Natriumcyanurat gespalten wird. KJ, KCN erzeugen Kaliumcyanurat und Mercurijodid bzw. -cyanid, H_2S gibt die Cyanursäure zurück und HgS; HCl und HNO_3 lösen das Salz auf. Wird die Umsetzung zwischen $(CN)_3(ONa)_3$ und $HgCl_2$ bei 100° vorgenommen, so entsteht ein Hg-Salz, das sich nicht unzers. entwässern läßt und die Zus. $(CO)_3(N\,hg)_3 + 2H_2O$ besitzt, da es von NaOH nicht einmal in der Siedehitze gelb gefärbt, also nicht umgesetzt wird. Gegen die übrigen oben angeführten Reagenzien verhält sich das Stickstoffsalz wie das Sauerstoffsalz, nur scheint die Rk. mit KJ langsamer zu verlaufen als bei letzterem. Bei zwischen 100 und 0° liegenden Temperaturen entstehen Gemische der isomeren Salze, wie aus quantitativen Versuchen des Verhaltens gegen NaOH hervorgeht. Das wasserfreie Salz, $(CO)_3(N\,hg)_3$,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 209—211. — [2]) Ber. 35, 2717—2723.

entsteht bei allen Temperaturen zwischen 0 und 100° bei Umsetzung der freien Cyanursäure mit Mercurisalzen. *Ltm.*

L. Balbiano und V. Paolini. Oxydationen mit Mercuriacetat [1]). — Die Vff. haben die oxydierende Wirkung von Mercuriacetat auf aromatische Körper mit ungesättigten Seitenketten studiert. 1 Mol. *Pinen* gibt mit 3 Moll. Mercuriacetat in wäss. Lsg. in der Kälte Mercuroacetat und $C_{10}H_{16}O_2$, Öl, $Sdp._5$ 145°, $Sdp._{20}$ 170 bis 171°, D.° 1,069, wl. in W., l. in A., Ä., Bzl., 10%ige Bzl.-Lsg. ist optisch inaktiv. Gibt mit Hydroxylamin ein Oxim, glänzende Blättchen, Smp. 138,5°, Semicarbazon, weiße Nadeln, Smp. 180°. Rk.-Prod. mit Phenylisocyanat, besteht aus zugespitzten Prismen, Smp. 125°. Es liegt in dem Oxydationsprod. also ein Ketoalkohol vor. Derselbe ist einfach ungesättigt, da er 2 Atome Br aufnimmt. Oxydation von $C_{10}H_{16}O_2$ mit saurer $KMnO_4$-Lsg. gibt *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4$, Aceton und ein Harz. *Anethol* gibt mit Mercuriacetat ein Glycol, $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5(OH)_2$, warzenförmige Nadeln, Smp. 98°. Sein Diacetylderivat hat $Sdp._{41}$ 210°. Oxydation desselben mit CrO_3 gibt Anissäure. *Isosafrol*, welches die Propenylgruppe enthält, gibt mit Mercuriacetat sofort Ausscheidung von Mercuroacetat, aber das entstehende Glycol konnte noch nicht rein erhalten werden. *Safrol*, welches die Allylgruppe enthält, wird nicht oxydiert, sondern gibt, je nachdem die Einw. von Mercuriacetat längere oder kürzere Zeit dauert, zwei offenbar isomere Quecksilberverbb., von denen die erstere (4 Monate Einw.) die Zus. $CH_2O_2.C_6H_3.C_3H_5<^{HgC_2H_3O_2}_{OH}$ besitzt, weiße, kristallinische Krusten, l. in A., unl. in W. und Ä. Die isomere Verb. (8 bis 10 Tage Einw.), blaßgelber Sirup, wl. in W., l. in A., unl. in Ä. Beide Verbb. geben mit Säuren Safrol zurück. *Ltm.*

Emil Burkard und Morris W. Travers. Die Einwirkung von Acetylen auf die Acetate des Quecksilbers [2]). — Läßt man reines Acetylen auf in H_2O fein aufgeschlämmtes *Mercuroacetat* einwirken, so ist dieses nach 30 Stdn. bei Lichtabschluß vollkommen umgewandelt in eine grau gefärbte Substanz, deren schwierig auszuführende Analysen auf $C_2Hg_2.H_2O$ stimmen, während die Lsg. Aldehyd enthält. H_2O kann nicht durch Erwärmen ausgetrieben werden, da die Verb. schon unterhalb 100° H_2O und Kohlenstoff verliert und eine Substanz unbekannter Zus. hinterläßt. Jod erzeugt Tetrajodäthylen und Mercurojodid, HCl dagegen Acetylen. Eine Lsg. von *Mercuriacetat* gibt beim Einleiten von Acetylen einen erst weißen, später grau werdenden Niederschlag, während die Lsg. nach Aldehyd riecht. Der entstandene Körper hat wahrscheinlich die Zus. $3C_2Hg.2HgO.2H_2O$ oder $3C_2Hg.2Hg(OH)_2$. Er zers. sich beim Erhitzen ohne Explosion wie die Mercuroverb. und gibt mit Jod Tetrajodäthylen, ein wenig Dijodäthylen und HgJ_2. Mit Säuren erhitzt, gibt er fast oder gar kein Acetylen, sondern Aldehyd, welchen der Vf. als Prod. der Hydrolyse des Acetylens bei Ggw. der Quecksilbersalze bezeichnet. *Ltm.*

Marcel Guerbet. Über die Lactate des Quecksilbers [3]). — Eine durch längeres Sieden von Lactid usf. befreite Lsg. von Milchsäure löst

---

[1]) Ber. 35, 2994—2998. — [2]) Chem. Soc. J. 81, 1270—1272. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 27, 803—807; J. Pharm. Chim. [6] 16, 5—11.

Hg_2O leicht auf. Aus der Lsg. kristallisiert beim Eindunsten über H_2SO_4 $Hg_2(C_3H_5O_3)_2 . H_2O$ in kurzen, prismatischen Nadeln. Bei Erhitzung zers. es sich. Reines W. zers. es unter Abscheidung eines grauen Niederschlages. Beim Erhitzen mit W. wird Hg abgespalten, während die Lsg. Mercuro- und Mercurilactat (wenig) enthält. W., welches Milchsäure enthält, löst unverändert. Auf dieselbe Weise erhält man, wenn an Stelle von Hg_2O frisch gefälltes HgO (gelb) verwendet wird, das Salz $Hg(C_3H_5O_3)_2$, dem sich leicht ein wenig von dem Mercurosalz beimischt. Farblose, prismatische Nadeln, ll. in kaltem W. Heißes W. zers. es namentlich beim Kochen in Mercurolactat, Aldehyd, CO_2 und Milchsäure: $2 Hg(C_3H_5O_3)_2 = Hg_2(C_3H_5O_3)_2 + CH_3COH + CO_2 + CH_3CHOHCOOH$. Durch Sättigen einer verd. Milchsäurelsg. mit gelbem HgO und Eindunsten der Lsg. ist es nicht möglich, ein Salz von konst. Zus. zu erhalten; es entweicht Aldehyd, und es entsteht auch bei fraktionierter Kristallisation stets ein Gemisch verschiedener Salze, die allerdings immer reicher an $Hg(C_3H_5O_3)_2$ werden. *Ltm.*

L. Pesci. Über die Mercurierung von Verbindungen [1]). — Der Vf. hebt Dimroth [2]) gegenüber seine Priorität in bezug auf die Darst. *aromatischer Quecksilberverbb.* hervor. Er weist ferner darauf hin, daß Dimroths Angriff auf des Vfs. Formulierung dieser Verbb. als aus zwei Benzolkernen bestehend nicht stichhaltig sei; denn der Vf. hat seine Ansicht über die Konstitution auf die Tatsache gegründet, daß Quecksilber, welches an den Stickstoff, z. B. im Anilin, gebunden ist, durch Bildung von Mercuriionen sich verrät, also schon in der Kälte mit Hilfe von Na_2S, KJ usf. nachweisbar ist, während dem Hg, welches am Kohlenstoff im Kerne gebunden ist, diese Eigenschaft abgeht. Der bündigste Beweis kann nur durch Mol.-Gew.-Best. geliefert werden. Versuche des Vfs. dahingehend deuten allerdings auf die Richtigkeit der monomol. Formel. *Ltm.*

L. Pesci. Organische Quecksilberverbindungen der Benzoësäure [3]). — Über die Arbeit ist schon berichtet worden [4]). *Ltm.*

G. Buroni. Organomercuriverbindungen der Salicylsäure [5]). — Die in der Literatur als sekundäre oder basische Mercurisalicylate beschriebenen Verbb. haben nicht die dieser Bezeichnung entsprechende Zus., da sie nicht die Rkk. des Mercuriions besitzen, sondern enthalten das Hg in organischer Bindung und sind dem Anhydrid der Oxymercuribenzoësäure, welches von Pesci dargestellt wurde, in jeder Beziehung analog zusammengesetzt. Das Anhydrid der *Oximercurisalicylsäure* entsteht durch Behandlung von gelbem HgO (1 Mol.) mit einer sd. Salicylsäurelsg. (1 Mol.) oder besser durch Umsetzung von Salicylsäure mit Mercuriacetat in sd. W., bis das weiße Salz von NaOH nicht mehr gelb gefärbt wird, Auflösung desselben in einer möglichst geringen Menge verd. NaOH und Fällung dieser Lsg. mit CO_2. Ein Teil der Verb. $HgC_6H_3(OH).CO$ scheidet sich dabei direkt als amorphes, weißes Pulver
└——O——┘

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II, 297—304. — [2]) Ber. 35, 2032. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 277—296. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 255—262; 10, I, 362—363 u. 413; JB. f. 1900, S. 1136—1137; f. 1901, S. 1190 f. — [5]) Gazz. chim. ital. 32, II, 305—311.

aus, ein anderer Teil nachträglich aus der Mutterlauge in mikroskopischen Kristallen. Am reinsten wird es durch Zers. des *Oximercuriammoniumsalicylats* mit verd. Essigsäure erhalten. Dieses Salz, $OH.Hg.C_6H_3(OH)COONH_4$, wird durch Auflösen des Anhydrids in $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. schön kristallisiert erhalten. *Lithiumchloromercurisalicylat*, $Cl.Hg.C_6H_3(OH)COOLi$, entsteht durch Behandlung des Anhydrids mit einer sd. Lsg. von LiCl in feinen Nädelchen, sll. in heißem W., ll. in kaltem W. *Calciumchloromercurisalicylat*, $[ClHgC_6H_3(OH)COO]_2Ca$, entsteht auf analoge Weise durch eine Lsg. von $CaCl_2$, ll. in heißem W., l. in kaltem W. in Nadeln. Durch Zers. dieses Calciumsalzes oder des entsprechenden Natriumsalzes mit Essigsäure entsteht die *Chloromercurisalicylsäure*, $Cl.Hg.C_6H_3(OH)COOH$, in kristallisiertem Zustande; l. in A. und Methylalkohol beim Erhitzen und daraus umkristallisierbar. Durch Umsetzung des Anhydrids mit Bromiden bzw. Jodiden entstehen den Chloroverbb. analoge Bromo- bzw. Jodoverbb. Werden diese mit verd. Essigsäure zers., so entstehen gelatinöse Niederschläge, die bald kristallinisch (farblos) werden, von *Bromomercurisalicylsäure*, $BrHgC_6H_3(OH)COOH$, unl. in W., wl. in heißem A., aber daraus kristallisierbar, bzw. von *Jodomercurisalicylsäure*, $JHgC_6H_3(OH)COOH$, leicht zersetzlich durch heißen Alkohol. *Ltm.*

G. Buroni. Über das Mercurisalicylat[1]). — Durch Umsetzung von Natriumsalicylat mit Mercuriacetat in Lsg. wollte Goebel das *Mercurisalicylat*, $[C_6H_4(OH)COO]_2Hg$, erhalten haben. Vf. fand, daß das auf die Weise erhaltene Salz, vielleicht infolge Bildung geringer Mengen eines basischen Salzes, stets zu viel Hg enthält. Bei Ggw. von Essigsäure dagegen ist dieses Salz durch die erwähnte Rk. rein zu gewinnen. Es zers. sich sehr leicht, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich wenn es noch feucht ist, in das *Anhydrid der Oxymercurisalicylsäure* und Salicylsäure. Die Zers. wird durch Temperatursteigerung sehr beschleunigt, mit W. auf 100° erhitzt, ist sie schon nach $^1/_2$ Stde. vollständig, das trockene Salz ist erst nach 5 Monaten in der Kälte vollkommen umgewandelt. *Ltm.*

H. Ley und K. Schaefer. Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. III[2]). — Die Vff. haben das Gleichgewicht des Systems $HgAc_2 + 2HCl \rightleftarrows HgCl_2 + 2HAc$, wo Ac das Radikal von Säureamiden bzw. Säureimiden bedeutet, untersucht. Es stellt sich dasselbe von beiden Seiten mit unmeßbar großer Geschwindigkeit ein, und es kann dieses Gleichgewicht als ein Mittel benutzt werden, die Dissoziation des Quecksilberstickstoffsalzes zu schätzen, da $HgCl_2$ sehr wenig dissoziiert ist und die Leitfähigkeit wesentlich nur von der vorhandenen zers. Säure bestimmt wird. Dabei zeigte es sich, daß die *Quecksilberfettsäureamide* durchweg durch HCl fast vollständig in $HgCl_2$ und Amid zers. werden, so daß ihre Dissoziation von derselben Größenordnung ist wie die der Amide, und ebenso wie auch die Dissoziation der freien Säureamide unabhängig von der Größe der Kohlenstoffkette bleibt. Dasselbe gilt für die Quecksilberverbb. der Harnstoffderivate. Cyanacetamid verhält sich abweichend, offenbar weil neben der Quecksilberstickstoffbindung auch noch Hg in die Kohlenstoffkette eintritt. In *Quecksilbersäureimiden* ist die Affinität

[1]) Gazz. chim. ital. 32, II, 311—313. — [2]) Ber. 35, 1309—1316.

des Metalls zum Stickstoff viel größer, HCl wirkt nicht so weitgehend zers. ein, aber auch hier ist die Zerlegung von derselben Größenordnung unabhängig vom organischen Radikal. Das Hg-Salz der Blausäure kann nicht als Imidverb. aufgefaßt werden, da es von Salzsäure sehr wenig, von Salpetersäure gar nicht zers. wird. Wahrscheinlich liegt hier eine Quecksilberkohlenstoffbindung vor. *Ltm.*

Silber. Gold.

Robert Henry Bradford. Die Reaktionen des Ziervogel-Prozesses und seine Temperaturgrenzen[1]). — Der Ziervogel-Prozeß zur *Entsilberung* von *Kupferstein* beruht darauf, daß Ag_2SO_4 bei viel höherer Temperatur zers. wird, als $CuSO_4$ und $FeSO_4$. Es wird daher der Stein zunächst so geröstet, daß die Oxyde in Sulfate übergehen. Dann wird die Masse soweit erhitzt, daß sich $CuSO_4$ und $FeSO_4$ zers., während Ag_2SO_4 unzers. bleibt und später mit W. ausgelaugt werden kann. Vf. hat nun die Zers. von reinem $CuSO_4$, $FeSO_4$ und Ag_2SO_4 studiert unter Verwendung geeigneter, am besten elektrischer Öfen und genauer Temperaturmessung. $CuSO_4$ fängt bei 653° an sich in gelbes $CuO.CuSO_4$ zu zers., in W. unl.; bei 702° beginnt dieses in CuO und SO_3 zu zerfallen, aber die Rk. geht auch bei 720° noch langsam vor sich. $FeSO_4$ zerfällt bei 590°. Ag_2SO_4 schm. bei 660°, beginnt aber erst bei 860° langsam zu zerfallen, über 1000° zers. es sich schnell unter Bildung von Ag. Zwar wird die Zers. des Ag_2SO_4 durch die Ggw. von CuO, Fe_2O_3 und SiO_2 beschleunigt, der Beginn derselben liegt aber auch in diesem Falle über 860°. Cu_2O zers. Ag_2SO_4 zwar schon bei 670°, aber die Bildung desselben ist beim Ziervogel-Prozeß ausgeschlossen, weil CuO erst bei 1050° in Cu_2O und Sauerstoff zerfällt, dasselbe ist beim Fe_2O_3 der Fall, welches erst bei 1100° sich zu dissoziieren beginnt. Dann hat Vf. die an reinen Verbb. gewonnenen Erfahrungen auf Kupferstein übertragen. Es zeigte sich, daß dieser bei 325° lebhaft zu verbrennen anfängt, wobei die Temperatur auf 500° ansteigt. Bei 590° ist die Röstung beendet. Bei weiterer Erhitzung erreicht die Bildung von l. $CuSO_4$ bei 665° ihr Maximum, dann beginnt sofort dessen Zers., die bei 760° sehr schnell verläuft. $FeSO_4$ bildet sich nur in geringer Menge. Bei 600° beginnt die Bildung von Ag_2SO_4, die bei 800° ihr Maximum erreicht und auch noch bei 850° nicht abnimmt. Man kann so bis 90 Proz. des Ag in l. Ag_2SO_4 überführen. Hat man zu hoch erhitzt, so daß Ag_2SO_4 zum Teil oder auch ganz zers. worden ist, so kann es nach Zusatz von $FeSO_4$ und Erhitzen auf 750° wieder in l. Ag_2SO_4 umgewandelt werden. Reichliche Luftzuführung beim ganzen Erhitzungsprozeß befördert die Bildung der Sulfate und die Zers. von $CuSO_4$ und $FeSO_4$. *Ltm.*

The International Metal Extraction Company in Denver, Colorado, V. St. A. Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. [D. R.-P. Nr. 129 437][2]). — In den *Erzbrei* leitet man

---

[1]) Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1902, Febr. u. Mai; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 61, 529—531 u. 539—542; Ref. Chem. Centr. 73, II, 1348. — [2]) Patentbl. 23, 699.

neben NH_3 *Bromgas* ein. Hierdurch werden die den Amalgamationsvorgang beeinträchtigenden Fette und Öle besser verseift, so daß die Dichtigkeit des Amalgams zunimmt und die Metallgewinnung gesteigert wird. Nach dem Zusatzpatent Nr. 131 606 [1]) kann an Stelle des Bromgases *Chlorgas* oder ein Gemisch beider Gase Verwendung finden. *Gthr.*

Eugène Hildt in Paris. Verfahren zum Chlorieren von gold- und silberhaltigen sulfidischen Mischerzen. [D. R.-P. Nr. 126 840] [2]). — Die *Erze* werden mittels *Chloraten* in Verb. mit angesäuerter, heißer $MgCl_2$-Lsg. in geschlossenen, drehbaren Behältern unter Druck chloriert. *Gthr.*

Karl Sander. Zur Bestimmung des Silbers in den Muffelrückständen der Zinkdestillation [3]). — Das nach dem Abdestillieren des Zn in den Muffeln hinterbleibende Material enthält neben Pb das gesamte in den Erzen enthaltene Ag, sowie 20 bis 30 Proz. unverbrannte Kohle. Zur Bestimmung des in diesem Material enthaltenen Ag gibt man der „Tiegelprobe" den Vorzug, bei der jedoch eine vorherige Abscheidung der Kohle durch Verbrennung erforderlich ist. Diese etwa 1 Stde. erfordernde Operation kann in wenigen Augenblicken bewirkt werden, wenn man das im rotglühenden Tiegel erhitzte Material mit einem Gemisch von KNO_3 und Na_2O_2 allmählich versetzt. *Lg.*

Theodore William Richards. Notiz über die Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold [4]). — Holborn und Day [5]) haben gefunden, daß der Smp. des *Goldes* stets konstant bei 1064° liegt. Für den Smp. des *Silbers* konnte bei Ggw. von Luft kein konstanter Wert gefunden werden, wenn dagegen Luft ausgeschlossen wurde, ergab sich als Smp. des Ag 961,8°. Bei Ggw. von Luft wurde der Smp. des *Kupfers* konstant bei 1065°, unter Luftausschluß weniger sicher bei 1084° ermittelt. Vf. erklärt diese auf den ersten Blick merkwürdigen Verhältnisse durch die Gibbssche Phasenregel. Au löst im geschmolzenen Zustande nur Spuren von O und N auf, es sind demnach vorhanden 1 Komponente und 3 Phasen; festes, flüssiges und gasförmiges Gold, die Zahl der Phasen ist um 2 größer als die der unabhängigen Bestandteile, es ist also keine Freiheit vorhanden und der Smp. konstant. Ag in geschmolzenem Zustande löst Sauerstoff auf, da aber die Löslichkeit abhängig ist von der Temperatur, so ist es sehr schwierig, den Sauerstoffdruck konstant zu halten. Es tritt eine neue Komponente, der Sauerstoff, hinzu, während die Zahl der Phasen dieselbe bleibt wie beim Gold, so hat das System eine Freiheit, d. h. der Smp. des Silbers ist nicht konstant. Er wird es aber bei Ausschluß des Sauerstoffs. Kupfer hat auch bei Sauerstoffggw. einen konstanten Smp., da hier 2 unabhängige Bestandteile: Cu und O, dagegen 4 Phasen: festes Cu, eine gesättigte Lsg. von Cu_2O in flüssigem Cu, flüssiges Cu_2O und Gas vorliegen. Der höhere bei Luftabschluß gefundene Smp. des Cu ist deshalb weniger sicher, weil dieser Ausschluß des O nie vollkommen gelingt. *Ltm.*

---

[1]) Patentbl. **23**, 1025. — [2]) Daselbst, S. 97. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 32—33. — [4]) Sill. Amer. J. [4] **13**, 377—378. — [5]) Daselbst [4] **10**, 171; **11**, 145; JB. f. 1901, S. 537.

A. Leduc. Über das elektrochemische Äquivalent des Silbers[1]). — Vf. hat versucht, die Differenzen der von verschiedenen Forschern bestimmten *elektrochemischen Äquivalente des Silbers* zu erklären. Einmal hält er es für unzweckmäßig, nur geringe Mengen Ag (2 g) elektrolytisch abzuscheiden, er empfiehlt vielmehr, bis zu 30 g abzuscheiden. Dann hat er verschiedene Einflüsse auf die Abscheidung studiert. Vor allem bewirkt ein Säuregehalt des Elektrolyten ($AgNO_3$) einen Verlust, da auch HNO_3 zers. wird, und zwar 1,37 mg Ag pro 1 mg zersetzter HNO_3. Die Zers. kann am besten durch Verwendung einer vollkommen neutralen n-$AgNO_3$-Lsg. und einer anodischen Stromdichte, die kleiner als 0,002 C.-G.-S. ist, vermieden werden, besser als durch Zufügen von Ag_2O zu dem Elektrolyten. Mit steigender Temperatur und steigender anodischer Stromdichte erhöhen sich auch in neutralem Bade die Verluste an Ag, die natürlich auch mit zunehmendem Säuregehalt ansteigen. Kahle fand, daß der Silberniederschlag unter denselben Bedingungen in frischem Bade geringer an Gewicht ausfiel als in gebrauchtem, Patterson und Guthe fanden das Gegenteil. Das hat ohne Zweifel seinen Grund darin, daß letztere von einer neutralen $AgNO_3$-Lsg. ausgingen, die durch die Elektrolyse schwach sauer wurde, während der erstere von einem Bade ausging, dessen Acidität durch die Elektrolyse sich verminderte. Mit steigender Konz. der neutralen $AgNO_3$-Lsg. werden die Verluste geringer. Es ist wohl möglich, das elektrochemische Äquivalent des Ag auf 0,0001 genau zu bestimmen. *Ltm.*

C. Paal. Über kolloidales Silber[2]). — Das Hydrosol des mit lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Natrium gewonnenen Silberoxyds verändert sich schon beim Stehen langsam, indem NH_3 die bräunliche Farbe nicht mehr ganz in farblos verwandelt, es ist zum Teil Reduktion eingetreten. Durch Erwärmung wird die Reduktion beschleunigt und ist beendet, wenn mit Hydrazinhydrat kein Aufschäumen, herrührend von Stickstoffentw., eintritt. Man kann auch von dem undialysierten Hydrosol ausgehen. Man erhält so das *Hydrosol des Silbers* gemischt mit mehr oder weniger von den alkalischen Spaltungsprodd. des Eiweißes. Auch hier läßt sich das Hydrosol durch Dialyse reinigen und durch Fällung mit A. oder vorsichtiges Eindunsten in ein sehr beständiges festes Hydrosol, das auch nach jahrelanger Aufbewahrung noch in W. l. ist, verwandeln. Mit Zunahme des Silbergehaltes, der bis auf 93 Proz. gebracht werden kann, ist allerdings auch eine Abnahme der Beständigkeit zu bemerken, sowohl bei der Aufbewahrung als gegen Elektrolytwirkung. $NaCl$, Na_2HPO_4 und $CaCl_2$ sind in der Kälte ohne Fällungswirkung, namentlich gegen Präparate mit geringerem Silbergehalt, erzeugen aber in der Wärme alkaliunl. Niederschläge. $CaCl_2$ wirkt gegen silberreiche Präparate schon in der Kälte fällend. Säuren in geringer Menge, namentlich Essigsäure, erzeugen ein Gel, welches auch nach dem Trocknen in Alkali wieder l., dagegen nicht in W. l. ist. Dabei tritt eine Anreicherung des Präparates an Silber ein. Quecksilber nimmt kein Ag aus dem Hydrosol auf. *Ltm.*

---

[1]) Compt. rend. **135**, 237—240. — [2]) Ber. **35**, 2224—2236.

Franz Küspert. Ein Demonstrationsversuch über kolloidales Silber[1]). — Wenn eine Lsg. von farblosem Wasserglas mit Formaldehyd (ohne Bildung einer Trübung) und dann mit $AgNO_3$-Lsg. versetzt wird, so erhält man grüne (bei wenig $AgNO_3$) bis rotbraune Fll., die um so beständiger sind, je verdünnter sie sind. Konz. Lsgg. von HCl, KCl, NaOH erzeugen pulveriges Silber, H_2S gibt Ag_2S. Mit gelbem, Fe-haltigem Wasserglas entstehen nur grüne, wenig beständige *Silberhydrosole*. Auf ähnlichem Wege läßt sich ein braunes Quecksilberhydrosol in sehr unbeständiger Form nur dann gewinnen, wenn man sehr wenig $HgNO_3$ zusetzt und sofort in viel W. eingießt. Es ist kein Zweifel, daß dem Silber gegenüber in diesen stark elektrolythaltigen Lsgg. die namentlich in verd. Lsg. durch Hydrolyse entstehende Kieselsäure die Rolle des Schutzkolloids spielt (Der Ref.). *Ltm.*

Franz Küspert. Kolloidales Silber[2]). — Vf. hat seine Versuche zur Darst. des *Silberhydrosols* mit Formaldehyd bei Ggw. von Wasserglaslsg. weiter ausgedehnt (siehe vorhergehendes Referat) und insbesondere die verschiedensten Einflüsse auf die Rk. studiert. Vor allem ist die Anwendung alter, namentlich geritzter Glasgefäße zu vermeiden, da diese das reduzierte Ag als Spiegel abscheiden, außerdem soll zutretender Staub möglichst abgehalten werden. Die Rk. verläuft ceteris paribus um so schneller, je konzentrierter die Lsg. ist und je mehr Reduktionsmittel zugesetzt wurde, auch Einw. des Lichtes und Temperaturerhöhung üben eine beschleunigende Wirkung aus. Zwischen den bei 46° und 85° erhaltenen Hydrosolen besteht der Unterschied, daß beim Verdünnen die Farbe der ersteren goldgelb, die der letzteren mehr rotstichig gelb ist. Beim Eindunsten verd. Lsgg. wird die Fl. meist schwarz, fast ohne Abscheidung unl. Ag, und gerinnt schließlich zu einer Gallerte. *Ltm.*

Franz Küspert. Kolloidales Silber und Gold[3]). — Bei einigen Versuchen konnte Vf. beim Eindunsten des *Wasserglassilberhydrosols* eine braunrote Gallerte erhalten, die mit W. wieder das ursprüngliche Hydrosol ergab. Andere so erhaltene Gallerten waren nur teilweise l. Aber auch in den schwarz gewordenen Fll. sind die Ag-Teilchen so klein, daß sie sich nur ganz langsam absetzen. 1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ wird erst von 0,1 ccm Wasserglas (1 : 10) nicht mehr vor Gelatinierung geschützt, so daß sich hier das Ag als Spiegel abscheidet. Einmal hat Vf. bei bestimmten Mengenverhältnissen der Reagenzien auch eine intensiv karminrote Fl. erhalten, die in dünnen Schichten rosenrot erschien, offenbar ein Hydrosol mit äußerst feinen Ag-Teilchen. Formaldehyd läßt sich nicht durch Hydroxylaminsalz ersetzen. Reduktionsversuche mit Goldlösungen bei Ggw. von Wasserglas ergaben je nach der Menge des anwesenden Goldes rosenrote, hochrote, bräunlich bordeauxfarbene, blaue, endlich grünblaue *Goldhydrosole*. Die roten Fll. haben die Neigung einen violetten Farbenton anzunehmen, sind aber immerhin tagelang beständig. *Ltm.*

Izarn. Versilberung des Glases und Daguerrotypie[4]). — Vf. hat gefunden, daß die üblichen Vorschriften zur *Versilberung* des Glases nicht immer gleich vorzügliche Resultate geben. Er beschreibt daher eine Methode, welche sicher zu Silberspiegeln führt, die für die Da-

---

[1]) Ber. 35, 2815—2816. — [2]) Daselbst, S. 4066—4070. — [3]) Daselbst, S. 4070—4071. — [4]) Compt. rend. 135, 240—242.

guerrotypie geeignet sind, da deren Silberbelag auch der Politur vorzüglich standhält. Eine 1%ige $AgNO_3$-Lsg. wird genau mit NH_3 gefällt und diese Fl. in ein anderes Glas gegossen, welches eine abgezählte Tropfenzahl käuflichen Formols enthält. Dann wird die Fl. zurückgegossen und endlich mit der zu versilbernden Glasplatte in Berührung gebracht. Die nötige Tropfenzahl muß durch Vorversuche festgestellt werden; denn es ist nötig, daß die Reduktion mit einer ganz bestimmten Geschwindigkeit vonstatten geht. Ist die Menge zu klein, so wird die Fl. schmutzig grau, ist sie zu groß, so wird der Silberüberzug auf dem Glase entweder gar nicht zusammenhängend, oder, wenn er es wird, löst er sich bei der geringsten Berührung von der Unterlage. Bei richtiger Dosierung wird die Flüssigkeit erst rotviolett, dann scheidet sich auf der zu versilbernden Fläche das Metall mit rosa Farbe aus, die violett, blau, eisengrau und endlich gelblich weiß wird. Die größte Sorgfalt ist auf Reinigung der Glasplatte zu legen; am besten ist es, ganz neue Platten oder käufliche Silberspiegel zu verwenden, von denen man den Spiegel entfernt. *Ltm.*

C. Paal. Über kolloidales Silberoxyd [1]). — Die Silbersalze der Protalbin- und Lysalbinsäure lösen sich in Alkalien. Bei der Dialyse dieser Lösungen diffundiert nicht eine Spur des Silbers durch die Membran. Erst durch Zusatz von NH_3 wird Ag diffusibel, ein Beweis dafür, daß in den Lsgg. der Salze in Ätzalkalien das *Hydrosol des Silberoxyds* gebildet ist, welches von NH_3 oder verd. Essigsäure zu einer wahren, farblosen Lsg. gelöst wird. Daher zeigen derartige Fll. in ausgesprochenem Maße das Tyndallphänomen. Man kann die Lsg. sehr an Silber anreichern, wenn man zu der beschriebenen alkalischen Fl. abwechselnd $AgNO_3$ und $NaOH$ so lange fügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Das Hydrosol ist zunächst hellbräunlich, färbt sich aber bald dunkler braun, nach des Vfs. Ansicht infolge von Übergang des Silberhydroxyds in Oxyd und auch durch partielle Reduktion von Ag_2O zu Ag. A. scheidet aus der undialysierten Fl. einen Niederschlag aus, der sich trocknen läßt, ohne seine Löslichkeit in W. zu verlieren. Die dialysierte Fl. kann mit gleichem Erfolge vorsichtig zur Trockne eingedunstet werden. Vf. hat so Präparate mit bis zu 60 und 70 Proz. Silbergehalt erhalten können, während der Rest über Ag_2O aus protalbinsaurem bzw. lysalbinsaurem Natrium besteht. Die Präparate sind sehr beständig, werden aber mit steigendem Silbergehalt empfindlicher gegen Elektrolyt- und andere Einflüsse. Präparate bis zu einem Gehalt von 30 Proz. an Ag sind in Lsg. gegen $(NH_4)_2S$ beständig, nur gleichzeitiger Zusatz von $NaOH$ erzeugt eine Fällung, Hydrazinhydrat red. zu dem Hydrosol des Silbers, höherprozentige Präparate werden durch diese Eingriffe ins Gel verwandelt. Das Hydrosol des Silberoxyds kann sich mit den verschiedensten Anionen zu Silbersalzhydrosolen umsetzen. *Ltm.*

Berthelot. Neue Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd [2]). — Hierüber wurde bereits berichtet [3]). *Ltm.*

---

[1]) Ber. **35**, 2206—2218. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **25**, 78—97. — [3]) Vgl. JB. f. 1901, S. 531, 532.

Berthold Wuth. Über das Verhalten von Halogensilber zu organischen Aminbasen [1]). — Vf. hat die Löslichkeitskurven von *Chlorsilber* bzw. *Bromsilber* in Methylamin und Äthylamin bestimmt, um aus ihnen einen Schluß auf die in der Lsg. befindlichen Komplexsalze zu ziehen. Die Methylaminkurve gestattet den Schluß auf das Vorhandensein der Komplexe $3\,AgCl.CH_3NH_2$ bzw. $3\,AgBr.CH_3NH_2$, die Äthylaminkurve dagegen, die gerade die entgegengesetzte Krümmung wie die erstgenannte aufweist, zeigt nur, daß offenbar mit steigender Aminkonz. die Anzahl der Halogensilbermoll. im Komplex kleiner wird. Eine bestimmte Formel läßt sich aber nicht ableiten. Vf. hat dann nach Renz (siehe folgendes Referat) einige Komplexsalze hergestellt: *Bromsilberpyridinbromhydrat*, $AgBr(C_5H_5N.HBr)_2$, und *Jodsilberpyridinjodhydrat*, $AgJ(C_5H_5N.HJ)_2$, durch Einbringen von $AgCl(C_5H_5N.HCl)_2$ (Renz) in sd. konz. Lsg. von KBr bzw. KJ und Waschen mit Ä., beide Salze zers. sich durch W. Die entsprechenden Piperidinkomplexe wurden auf analoge Weise wie die Pyridinsalze gewonnen und durch intensives Waschen mit CCl_4 von überschüssigem Piperidinsalz befreit. *Chlorsilberpiperidinchlorhydrat*, $AgCl(C_5H_{11}N.HCl)_3$; *Bromsilberpiperidinbromhydrat*, $AgBr(C_5H_{11}N.HBr)_3$; *Jodsilberpiperidinjodhydrat*, $AgJ(C_5H_{11}N.HJ)_3$, weiße Nadeln. *Ltm.*

Carl Renz. Verbindungen von Chlorsilber mit organischen Basen [2]). — AgCl löst sich sowohl in Pyridin, als auch in einer Lsg. von Pyridinchlorhydrat auf. Beim Einengen der Lsg. entsteht Kristallabscheidung eines Gemisches, aus dem Amylalkohol unverändertes Pyridinchlorhydrat herauslöst und eine Verb. ungelöst läßt, die von den meisten organischen Fll. und H_2O, außer Amylalkohol und absolutem Ä., zers. wird. Nur in Aceton unzers. l. und daraus umkristallisierbar. Verb. $AgCl(C_5H_5N.HCl)_2$. Ähnlich verhält sich Chinolin. Hier verwendet man zur Reinigung Ä., während Amylalkohol zers. Verb. $AgCl(C_9H_7N.HCl)$. *Ltm.*

Bice Finzi. Über die Löslichkeit des Chlorsilbers bei Gegenwart von Mercurisalzen [3]). — Es ist allbekannt, daß *Chlorsilber* in Lsgg. von *Mercurisalzen* löslicher ist als in W. Vf. hat diese Erscheinung quantitativ verfolgt und hat zunächst feststellen können, daß bei Rk. äquivalenter Mengen $AgNO_3$ und $HgCl_2$ die Fällung von AgCl um so unvollständiger wird, je verd. die Lsg. ist. Eine Zunahme der Verd. um 100 ccm entspricht einem Minus an ausgeschiedenem AgCl von 0,05 g. Verwendet man an Stelle von $AgNO_3$ Ag_2SO_4 und bringt dieses in Rk. mit äquivalenten Mengen von $HgCl_2$, so ist die Fällung vollkommener, aber nicht quantitativ. In den Filtraten vom ausgeschiedenen AgCl entstehen neuerdings AgCl-Niederschläge durch HCl, Chloride, $AgNO_3$. dann aber auch NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4OCOCH_3. Hieraus schließt Vf., daß in diesen Filtraten AgCl stark dissoziiert ist infolge der Anwesenheit von $Hg(NO_3)_2$. (Es bilden sich Komplexsalze, siehe die Arbeit von H. Morse [4]). Fügt man von vornherein der Lsg. von $HgCl_2$ Natriumacetat (auch in großer Menge) oder Ammoniumacetat zu und

---

[1]) Ber. 35, 2415—2420. — [2]) Daselbst, S. 1954—1956. — [3]) Gazz. chim. ital. 32, II, 324—329. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 41, 709—734; dieser JB., S. 684.

fällt dann mit $AgNO_3$, so wird auch in diesem Falle die Fällung nicht vollständig. Bei Umsetzung zwischen $HgCl_2$ und $AgOCOCH_3$ bildet das $AgCl$ in starker Verd. oft das Hydrosol. Setzt man nicht äquivalente Mengen von $HgCl_2$ und $AgNO_3$ miteinander um, so nähert sich das Gew. der Fällung um so mehr dem berechneten an $AgCl$, je größer der Überschuß eines der beiden Reagenzien ist (und das ist ja selbstverständlich). *Ltm.*

H. W. Foote. Über die Mischkristalle von Silberchlorat und Natriumchlorat und ihre Lösungen [1]). — *Silberchlorat* und *Natriumchlorat* bilden miteinander Mischkristalle von regulärem und tetragonalem Typus. Vf. hat dafür gesorgt, daß aus einer Lsg. beide Arten in ungefähr gleichen Mengen auskristallisieren, hat also hiermit gerade die Mischungsgrenze festgehalten und hat beide durch Aussuchen getrennt. Dann hat er in beiden Arten den Gehalt an $NaClO_3$ und $AgClO_3$ bestimmt und ebenso die Lsg. analysiert. Es zeigte sich, daß die Zus. der Kristalle sowohl als die der Mutterlauge mit der Temperatur sich ändert, so zwar, daß Kristalle und Mutterlauge sich an $AgClO_3$ anreichern. Am stärksten ist diese Änderung beim regulären Salze. Dessen Zusammensetzungstemperaturkurve ist eine Gerade und schneidet bei — 30° die Temperaturachse, d. h. bei — 30° bildet $NaClO_3$ mit $AgNO_3$ keine Mischkristalle mehr. Offenbar liegt dort der Umwandlungspunkt des $NaClO_3$ aus der regulären in die tetragonale mit dem $AgClO_3$ isomorphe Form. Dann hat Vf. das Verhältnis der Zus. der Mischkristalle zur Zus. der Lsg. untersucht. Er fand, daß die Lsg. stets reicher an $NaClO_3$ ist als die ausgeschiedenen Mischkristalle, daß aber die Zus. der Kristalle um so mehr der Lsg. sich nähert, je höher die Temperatur ist. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß $AgClO_3$ aus einer Lsg. von $AgClO_3$ und $NaClO_3$ durch Umkristallisation rein zu erhalten ist, weil die erhaltenen Mischkristalle stets reicher an $AgClO_3$ sind als die Lsg. Dagegen kann aus demselben Grunde aus einer solchen Lsg. $NaClO_3$ nicht durch Umkristallisation rein erhalten werden, wenn auch die erste Kristallisation fast aus reinem $NaClO_3$ besteht. Die Mutterlauge ist stets reicher an $NaClO_3$ als die ausgeschiedenen Mischkristalle, und schließlich könnte durch Abdampfen der Mutterlauge reines $NaClO_3$ gewonnen werden. *Ltm.*

A. Leduc. Über die Elektrolyse des Silbernitrats [2]). — Verwendet man bei der Elektrolyse von *Silbernitratlsgg.* eine unl. Anode (Pt), so entsteht dort ein brauner, kristallinischer Körper, und der Elektrolyt wird sauer. Die Acidität steigt aber bis zu einer Grenze, dann wirkt die Säure auf den anodisch gebildeten Stoff unter Sauerstoffentw. ein. Unterbricht man die Elektrolyse, so verschwindet der anodisch gebildete Stoff schließlich ganz. In einer sauren oder in einer durch Elektrolyse sauer gewordenen $AgNO_3$-Lsg. nimmt HNO_3 auch an der Elektrolyse teil, aber an der Kathode entwickelt sich kein H, auch das ausgeschiedene Ag absorbiert keinen H, sondern es entsteht NH_4NO_3. Verwendet man eine l. Anode (Ag), so vollzieht sich bei genügend kleiner Stromdichte die normale Rk. $Ag + NO_3 = AgNO_3$. Ist die Stromdichte aber höher, so treten die oben geschilderten Rkk. ein, der Elektrolyt wird um so

[1]) Amer. Chem. J. 27, 345—354. — [2]) Compt. rend. 135, 23—25.

schneller sauer, je höher die Stromdichte, je höher die Temperatur und je niedriger die Konz. der Lsg. ist. Auch hier wird die Säure elektrolytisch zers., und man erhält ein Gleichgew. des Säuregehaltes (welcher klein ist), welches sich einstellt, gleichgültig, ob der Elektrolyt zuerst neutral oder sauer war. Der kathodische Ag-Niederschlag wird dann von diesem Elektrolyten, auch ohne Stromdurchgang, nicht angegriffen. Gore hatte versucht, den Verlust, der an der Kathode durch Einw. des Elektrolyten [$KAg(CN)_2$] entsteht, dadurch zu bestimmen, daß er eine isolierte Ag-Platte in den Elektrolyten während der Elektrolyse eintauchte. Da aber an dieser Platte niemals der anodische Verlust gleich dem kathodischen Gewinn ist, so ist diese Methode fehlerhaft. Vf. verwendete an Stelle der Platte einen dünnen Draht und konnte bei genügend kleiner Stromstärke keine Gewichtsveränderung feststellen. Er schließt daraus, daß die Gegen-EMK eines Silbervoltameter nicht vernachlässigt werden darf. Andere Untersuchungen haben denn auch ergeben, daß diese etwa 0,03 Volt beträgt. *Ltm.*

J. Alfred Wanklyn. Die Zusammensetzung des kanariengelben Silberarsenits [1]). — Vf. hat das *gelbe Silberarsenit*, dem gewöhnlich die Zus. $2 Ag_2O . As_2O_3$ zugeschrieben wird, analysiert und für dasselbe die Formel $3 Ag_2O . As_2O_3$ gefunden. Dargestellt wurde die Verb. einmal durch Fällung einer mit unzureichenden Mengen NH_3 versetzten Lsg. von arseniger Säure mit einem $AgNO_3$-Überschuß, wobei die Lsg. stark sauer wird, und genauer Neutralisation der Lsg. mit NH_3, Filtration, Waschung und Trocknung. Das andere Mal geschah die Darst. durch Einleiten der Gase eines Marshschen App. in $AgNO_3$-Lsg., Filtration des red. Silbers, Fällung der Lsg. durch vorsichtigen NH_3-Zusatz, Waschung und Trocknung des Niederschlages auf dem Wasserbade. *Ltm.*

Rip van Winkle. Silberarsenit [2]). — Vf. konstatiert, daß allerdings in Watts chemischem Wörterbuch von 1866 die Zus. des *gelben Silberarsenits* zu $2 Ag_2O . As_2O_3$ angegeben sei, daß aber die meisten anderen Hand- und Lehrbücher die Zus. Ag_3AsO_3 angeben (schon seit 1852). Besonders weist aber Vf. darauf hin, daß 1862 Bloxam als die richtige Zus. Ag_3AsO_3 bestätigt und die Abweichung durch Verunreinigung des Arsenits mit überschüssiger arseniger Säure erklärt habe (siehe vorhergehendes Referat). *Ltm.*

J. Alfred Wanklyn. Silberarsenit [3]). — Vf. verwahrt sich dagegen, daß vor ihm schon Bloxam (1862) die richtige Zus. des *kanariengelben Silberarsenits* erkannt habe. Vielmehr habe dieser Forscher nur Niederschläge von sehr wechselnder Zus., die offenbar noch verunreinigt waren, in Händen gehabt, während Vf. zuerst eine wohldefinierte Verb., die stets reproduzierbar sei, dargestellt habe (siehe die zwei vorhergehenden Referate). *Ltm.*

A. G. Bloxam. Silberarsenit [4]). — Vf. gratuliert Wanklyn ironisch zu seiner Geschicklichkeit, eine annähernd auf Ag_3AsO_3 stimmende Analyse des *gelben Silberarsenits* im Jahre 1902 erhalten zu haben, verwahrt sich aber entschieden dagegen, daß Charles L. Bloxam aus

---

[1]) Chem. News 85, 181. — [2]) Daselbst, S. 202. — [3]) Daselbst, S. 214—215. — [4]) Daselbst, S. 227.

Mangel an analytischer Geschicklichkeit schwankende Werte der Zus. dieses Stoffes gefunden habe (siehe die vorhergehenden Referate). *Ltm.*

J. Alfred Wanklyn. Silberarsenit [1]). Erwiderung an A. G. Bloxam [2]). — Die Untersuchungen von Salzen von der Art der Arsenite sind sehr schwierig. Die Arbeiten Charles L. Bloxams über Zinkarsenit sind mustergültig, und wenn er beim Silbersalz weniger glücklich war, so ist ihm daraus kein Vorwurf zu machen. *Bm.*

George Steiger. Vorläufige Mitteilung über Silberchabasit und Silberanalcim [3]). — Der Vf. hat Ammoniumchabasit und Analcim mit $AgNO_3$ im Rohr erhitzt, auch den ersteren Stoff mit einer 10%igen $AgNO_3$-Lsg. längere Zeit gekocht, und in allen Fällen eine wenigstens teilweise Substitution von Alkali im Mineral durch Ag erhalten. Beim Analcim war dieselbe vollständiger als beim Chabasit. *Ltm.*

Liversidge. Meteorstaub [4]). — In vielen Arten von *Meteorstaub*, der teils eine rötliche, teils eine graue Farbe besaß, wurden vom Vf. neben hauptsächlich Magnetit und metallischem Eisen Nickel, Kobalt und auch kleine Goldteilchen gefunden. *Ltm.*

Liversidge. Gold in Meteoriten [5]). — Auch in australischen und europäischen *Meteoriten* (siehe vorhergehendes Referat) konnte Vf. unter dem Mikroskop Partikel eines geschmeidigen, gelben Metalls erkennen, die allem Anschein nach aus Gold bestanden. Die Ggw. dieses Metalls in Meteoriten steht in engem Zusammenhang mit der Ggw. derselben im Meteorstaub und ist von großem Interesse, wenn man sie in Beziehung zum Gehalt der Erde und des Seewassers an Gold bringt, da ja jedes Jahr einige Millionen Tonnen Meteoriten und Staub auf die Erde fallen. *Ltm.*

Henry Clay Bull in Lambeth und Artur Watling in London. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Gold aus Seewasser. [D. R.-P. Nr. 129870] [6]). — Das *Seewasser* wird mit Kalkmilch alkalisch gemacht. Der Kalk verbindet sich mit dem J des im Seewasser enthaltenen *Goldjodids* zu CaJ_2, während das Gold in Freiheit gesetzt und von dem Schlamm in geeigneter Weise getrennt wird. *Gthr.*

Nicolaus Averkiew. Über die Ausfällung von metallischem Gold im kristallinischen Zustand durch Formaldehyd [7]). — Aus einer stark angesäuerten Lsg. von $AuCl_3$ wird *Au* auf Zusatz von Formaldehydlsg., am besten beim Erwärmen auf dem H_2O-Bad, quantitativ in gut ausgebildeten Kristallen ausgefällt. Meistens kommen Oktaëder und Würfel vor, es wurden jedoch auch Dodekaëder, Trapezoëder und Hexakisoktaëder beobachtet. Die Ausfällung geschieht auch in Ggw. anderer Metalle quantitativ. *Pt* wird viel langsamer ausgefällt, infolgedessen kann das *Au* von ihm auf diese Weise getrennt werden. Das abgeschiedene *Au* hat $D._{15}^{15} = 19,43095$. *Lw.*

Guerreau. Mikrometrische Probe der Goldmineralien [8]). — Es war von Gotzdorf [9]) vorgeschlagen worden, zur Ermittelung sehr kleiner *Gold*mengen in Mineralien, in einer Borsäureperle das Au zu einer

---

[1]) Chem. News 85, 239. — [2]) Vgl. das vorangehende Ref. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 32, 81—83. — [4]) Chem. News 86, 207. — [5]) Daselbst, S. 207—208. — [6]) Patentbl. 23, 799. — [7]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 828—835. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 27, 790—792. — [9]) Chem. News 1886; JB. f. 1886, S. 2045.

Kugel zu schmelzen und die Goldkugel mikrometrisch zu messen. Vf. hat diese Methode geprüft und gefunden, daß unter Einhaltung folgender Bedingungen höchst genaue Resultate erzielt werden, genauere als sie Wägungen zu erhalten erlauben. Das Gold ist zunächst mit HNO_3 (D. 1,18), dann mit HNO_3 (D. 1,29) bei sehr gelinder Wärme von Ag zu befreien, dann mit H_2O auch unter geringer Erwärmung zu waschen. Beim Kochen entstehen durch feine Zerteilung des Au Verluste. Dann schm. man das Au in einer Borsäureperle, löst die Perle auf und mißt unter dem Mikroskop die Kugel in mehreren Lagen. Je kleiner diese ist, um so weniger differieren die einzelnen Messungen voneinander. Auf jeden Fall ist die Perle möglichst groß zu nehmen, um eine Legierung des Au an den die Perle haltenden Platindraht zu vermeiden. Die Berechnung des Gew. der Au-Kugel erfolgt nach $P = \frac{\pi . d^3 . D}{6}$, wo d = Durchmesser, D = die Dichte der Kugel ist. Nimmt man $D = 19{,}33$ (Rose), so folgt $P = 10{,}123 . d^3$. *Ltm.*

Erwin Rupp. Über die Jodometrie des Goldes [1]). — Vf. hat mit Spiess eine auf der Rk. $3 As_2O_3 + 4 AuCl_3 + 6 H_2O = 3 As_2O_5 + 12 HCl + 4 Au$ beruhende titrimetrische Methode der *Goldbestimmung* ausgearbeitet. In stets schwach saurer (HCl) Lsg. wird das Gold mit überschüssiger gemessener $^1/_{10}$ n-As_2O_3-Lsg. oder, wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, auch $^1/_{100}$ n-Lsg. unter Erhitzung, bis sich alles Au zusammengeballt hat und die Fl. farblos geworden ist, red. und der Überschuß ohne Filtration mit $^1/_{10}$ n- bzw. $^1/_{100}$ n-Jodlsg. zurücktitriert. Verwendung von H_2O_2 und NH_2OHHCl als Reduktionsmittel ergibt zu hohe Werte, da offenbar das Au katalytisch diese Stoffe zers. Die Bestimmung des Au nach $AuCl_3 + 3 KJ = 3 KCl + AuJ + J_2$ durch Natriumthiosulfat gibt ebenfalls zu hohe Werte (bis zu 2 Proz.) bei schneller Titration, und zwar wahrscheinlich, weil AuJ sich umsetzt in Gold und Jod oder AuJ_3, das seinerseits auf KJ einwirkt. Denn bei längerem Stehen der Fl. werden immer neue Mengen Jod frei. *Ltm.*

C. Paal. Über kolloidales Gold [2]). — Eine alkalische Lsg. von lysalbin- oder protalbinsaurem Natrium kann mit $HAuCl_4$ versetzt werden, ohne Fällung zu erzeugen. Die entstandene Lsg. wird langsam schon beim Stehen, schneller beim Erwärmen rot gefärbt und enthält dann das Hydrosol des Goldes, da bei nachfolgender Dialyse keine Spur der roten Färbung diffundiert. Durch Fällung mit A. oder Eindunsten des dialysierten Hydrosols erhält man feste Präparate eines Gemenges von Gold mit den Eiweißspaltungsprodd., die in W. ll. sind. Durch vorsichtigen Zusatz von Essig- oder Salzsäure entstehen aus dem flüssigen Hydrosol Gele, die für sich in W. nicht, dagegen auch nach dem Trocknen bei 100° in Alkalien und NH_3 l. sind. Dabei tritt eine Anreicherung des Präparates an Gold ein, da ein Teil der organischen Substanz in Lsg. bleibt. Es konnten so Präparate mit bis zu 93 Proz. steigendem Goldgehalt erhalten werden. Gegen Elektrolyte verhält sich das Paalsche Goldhydrosol ähnlich wie das Hydrosol des Silbers, ist aber im ganzen beständiger als das letztere. *Ltm.*

---

[1]) Ber. 35, 2011—2015. — [2]) Daselbst, S. 2236—2244.

A. Gutbier. Über das flüssige Hydrosol des Goldes [1]). — Vf. ist es gelungen, mit Hilfe von Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel indigoblaue, auch im auffallenden Lichte klare, sehr haltbare, durch Dialyse zu reinigende *Goldhydrosole* darzustellen, wenn in sehr stark verd. Lsg. gearbeitet und jeder Überschuß des Reduktionsmittels ängstlich vermieden wird. Geschieht dies nicht, so erscheint die Fl. im auffallenden Licht stark goldglänzend getrübt und setzt binnen kurzer Zeit das Gel des Goldes als blauen Niederschlag ab. *Ltm.*

Berthelot. Neue Untersuchungen über die Gold- und Silberlegierungen und einige andere Gegenstände, welche aus ägyptischen Gräbern stammen [2]). — Vf. hat einige *Goldblättchen* von äußerst geringer Dicke, welche zur Vergoldung der Mumien gedient haben, auf ihre Zus. untersucht. Sie bestanden aus Gold-Silberlegierungen und hatten auf einer Seite einen Anflug aus organischer Substanz, der sich durch Glühen entfernen ließ, herrührend offenbar von der Einw. der Mumienbestandteile. Dann hat Vf. ein gelbbraunes, als Parfüm bezeichnetes Stück als eine kolophoniumähnliche Substanz erkannt. Ferner hat er kleine poröse Kugeln analysiert, die offenbar zur Imprägnierung mit Parfüm dienten. Ein dünnes Metallblättchen wurde als aus reinem Cu bestehend, das an der Oberfläche mit Patina überzogen war, erkannt. Endlich waren noch kleine ringförmige Gebilde vorhanden, die aus entglastem Glase bestanden, welches ebenfalls mit einer grünen, Cu-haltigen Patina überzogen war. *Ltm.*

Fernand Meyer. Über die Verbindungen des Goldes mit Chlor [3]). — Hierüber wurde schon berichtet [4]). *Ltm.*

W. Oechsner de Coninck. Einwirkung einiger Salze auf Aurichlorid [5]). — Vf. hat $MnSO_4$, $MnCl_2$ und Uranosulfat in sehr stark verd. Lsg. im Überschuß auf eine ebenfalls verd. Lsg. von *Aurichlorid* einwirken lassen. $MnSO_4$ wirkt nur sehr langsam, sowohl im Licht als im Dunkeln, unter Abscheidung bräunlichen Goldes, welches im reflektierten Licht einen violetten Schein besitzt. Erst beim Sieden der Fl. wird die Reaktionsgeschwindigkeit groß. Noch viel langsamer wirkt Uranosulfat reduzierend, es entstehen dabei kleine glänzende Goldflitter. Durch Sonnenlicht wird die Rk. ein wenig beschleunigt, dagegen nicht durch Erhitzung der Fl. Ebenfalls sehr langsam ist die Reduktionswirkung von $MnCl_2$ im Dunkeln, und selbst durch Erhitzen wird sie nicht beschleunigt. Dagegen bewirkt Sonnenlicht schnell eine vollständige Reduktion zu pulverigem Gold. *Ltm.*

Victor Lenher. Einwirkung von Selensäure auf Gold [6]). — Vf. hat gefunden, daß *Gold* sich in konz. Selensäure, erhalten durch Schmelzen von SeO_2 mit $NaNO_3$, Umsetzung des Natriumselenats mit $Pb(NO_3)_2$, Zers. des Bleiselenats mit H_2S und Konz. der erhaltenen verd. Lsg. von Selensäure, unter Bildung von SeO_2 und $Au_2(SeO_4)_3$ auflöst. Die Rk. beginnt bei 230° und wird durch Temperatursteigerung, die Vf. bis 300° trieb, beschleunigt. Aus dieser Lsg. scheidet sich das *Auriselenat* in sehr kleinen, gelben Kristallen beim Erkalten aus. Es ist in W. unl.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 448—450. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **25**, 59—65. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 86. — [4]) Vgl. JB. f. 1901, S. 540. — [5]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 316—318. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **24**, 354—355.

und wird durch W. aus der Lsg. in konz. Selensäure als gelber Niederschlag gefällt. Es ist l. in H_2SO_4 und HNO_3. HCl zers. unter Bildung von Cl, $AuCl_3$ und SeO_2. Bei Rotglut wird es unter Abscheidung metallischen Au zers. Licht wirkt auf das Salz ein, indem es dunkelgrün, endlich bronzefarben gefärbt wird. Es ist bemerkenswert, daß Au ebenso wie die anderen Glieder der Untergruppe B der I. Gruppe im periodischen System von Selensäure unter Bildung der entsprechenden Selenate und SeO_2 gelöst wird. *Ltm.*

Victor Lenher. Natürliches Vorkommen von Goldtellurid [1]). — Vf. ging darauf aus, festzustellen, ob die in der Natur vorkommenden, als *Goldtelluride* bezeichneten Mineralien chemische Individuen oder nur Gemenge von Gold und Tellur sind. Er fand, daß sowohl metallisches Tellur als die als Goldtelluride bezeichneten Mineralien aus $AuCl_3$-Lsg. metallisches Gold abscheiden. Er fand ferner, daß Tellurwasserstoff aus $AuCl_3$-Lsg. nicht Goldtellurid, sondern nur metallisches Gold fällt. Endlich konnte Vf. durch Zusammenschmelzen von Gold mit Tellur in CO_2-atm. wohl eine weiße legierungsartige Substanz, die mit einer Goldhaut bedeckt war, erhalten. Aber auch diese fällt aus $AuCl_3$-Lsg. metallisches Gold, so daß Vf. an seiner Natur als Goldtellurid zweifelt. Nach alledem wird auch die Existenz bestimmter Goldtelluride in der Natur zweifelhaft. *Ltm.*

R. D. Hall und Victor Lenher. Einwirkung von Tellur und Selen auf Gold- und Silbersalze [2]). — Sowohl *Tellur* als *Selen* red. *Goldlsgg.* zu metallischem Gold, während aber das erstere schon in der Kälte, wenn auch langsam reagiert, reagiert geschmolzenes Selen, auch wenn es fein gepulvert wurde, in der Kälte auch nach langer Zeit nicht, sondern erst beim Erhitzen der Fl. *Silbertellurid* und *Silberselenid* red. ebenfalls Goldlsgg. zu Metall. Tellur und Selen erzeugen in Silberlsgg. Ag_2Te bzw. Ag_2Se. Ag_2Te kann auch durch Reduktion von tellursaurem Silber in der Hitze erhalten werden. Weder Ag_2Te noch Ag_2Se wirken auf Silbersalze ein. Sie stehen in vollkommener Analogie zu Ag_2S; denn auch dieses ist auf $AgNO_3$-Lsg. ohne Wirkung, während es $AuCl_3$-Lsg. zu Metall red. *Ltm.*

Platingruppe.

L. Holborn und F. Henning. Zerstäubung und Rekristallisation der Platinmetalle [3]). — Thermoelemente aus einer Pt-Ir-Legierung ändern ihre EMK durch starkes Erhitzen; achtstündiges elektrisches Erhitzen zweier Elemente aus Pt-PtIr auf Weißglut erniedrigte die Thermokraft um 6 bzw. 14 Proz.; ein Pt-PtRh-Element nahm um 0,5 Proz. zu. Die Ursache ist wahrscheinlich in einer Zerstäubung eines der Metalle zu suchen, durch die die Zus. der Legierungen oberflächlich geändert wird. Vff. brachten dünne Bleche von Pt, Rh, Ir, Pd, PtIr (10, 20, 30 und 40 Proz. Ir), PtRh (10 Proz. Rh) und IrRu (10 Proz. Ru) elektrisch auf etwa 1500° (bei Pd weniger) und fanden,

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 24, 355—360. — [2]) Daselbst, S. 918—927. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1902, S. 936—946; Ref. Chem. Centr. 73, II, 840.

daß die meisten Bleche an Gewicht nicht verloren, nur die Ir-Legierungen; die Zerstäubung desselben verrät sich schon durch die auftretenden Metallnebel. In dem Maße, wie der Ir-Gehalt der Oberfläche abnimmt, verringert sich auch die Zerstäubung. Die Platinmetalle werden durch das Erhitzen biegsamer (abgesehen von IrRu) und nehmen kristallinische Struktur an, die sich durch ein Netzwerk an der Oberfläche (durch Behandlung mit Königswasser besonders deutlich hervortretend) verrät. Bleche von *Gold* und *Silber* werden durch längeres Erhitzen auf Temperaturen von etwa 100° unter ihrem Smp. ebenfalls kristallinisch. *H. D.*

Leidié und Quennessen. Wirkung von Natriumsuperoxyd auf die Platinmetalle [1]). — Die sehr umständliche analytische Trennung der Platinmetalle haben Vff. zur Aufsuchung einer neuen Methode veranlaßt. Die Oxydierbarkeit der Platinmetalle durch Na_2O_2 und das verschiedenartige Verhalten der so gewonnenen Oxyde ermöglicht eine solche. Man zerkleinert das Metall sehr fein und erhitzt es mit der 5- bis 6fachen Menge Na_2O_2 im Nickeltiegel. Man läßt erkalten, versetzt mit W., dekantiert und filtriert. Nickeloxyd aus dem Tiegel, das sich dann mit im Niederschlag befindet, kann man als Carbonat entfernen. *Osmium* bildet mit Na_2O_2 das Osmiat Na_2OsO_4, l. in W. mit gelber Farbe. Leitet man Cl_2 durch die erwärmte Lsg., so verflüchtigt sich das Os als OsO_4. *Ruthenium* geht ebenfalls als Na_2RuO_4 in Lsg.; Cl_2 verwandelt es in RuO_4, das in alkoh. KOH-Lsg. aufgelöst und mit HCl als Ru_2Cl_6 gefällt wird. *Palladium* gibt gleichfalls ein l. Palladat. Neutralisiert man mit HCl und setzt KCl und HNO_3 zu, so entstehen die rubinroten Kristalle von Kaliumchloropalladat, die in konz. KCl-Lsg. unlöslich sind. *Iridium* gibt eine blaue wäss. Lsg., die ein basisches Iridat Na_8IrO_4 enthält; mit HCl neutralisiert und mit $KCl + HNO_3$ versetzt, entsteht schwarzes, in konz. KCl-Lsg. unl. Kaliumchloroiridat. *Platin* gibt mit Na_2O_2 unl. Natriumplatinat. Man löst es in HCl und fällt es als Ammoniumplatinchlorid. *Rhodium* gibt mit Na_2O_2 zwei Stoffe, gegen HCl beständiges Sesquioxyd und RhO_2. Man behandelt den Niederschlag mit konz. HCl, entfernt das Ni wie oben (mit $NaNO_2 + Na_2CO_3$), erhitzt das Filtrat mit HCl und bekommt ein rotes Doppelsalz der Formel $Rh_2Cl_6\,6\,NaCl$, das mit NH_4Cl keinen Niederschlag bildet. *H. D.*

Thomas Andrews. Mikrokristallinische Struktur von Platin [2]). — Poliertes und geschliffenes Pt wurde mit Königswasser behandelt. Erst nach mehrmaligem Wiederholen der Behandlung (Kochen mit der Säure) trat die Struktur zutage. Vf. bildet die Ätzfiguren ab. Die großen Kristalle sind irreguläre Polygone, dazwischen befinden sich kleine trianguläre Kristalle. Im allgemeinen ähnelt die Kristallstruktur derjenigen von Au und Ag. Vf. zählt einige Arbeiten über die Kristallstruktur genannter Metalle auf. *H. D.*

Thomas Andrews und Charles Reginald Andrews. Mikroskopischer Effekt von Zug auf Platin [3]). — Vff. studierten die Wirkung von Druck auf die kristallinische Struktur des Pt (vgl. voriges Referat).

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 179—183; J. Pharm. Chim. 15, 364—369; Chem. News 85, 149. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 69, 433—435. — [3]) Daselbst 70, 250—252.

Es treten ganz ähnliche Erscheinungen auf, wie Vff. sie früher bei anderen Metallen gefunden haben. Das wird an Abbildungen erläutert. *H. D.*

W. Rosenhain. Umkristallisieren des Platins[1]). — Viele Metalle erleiden durch Erwärmen schon weit unter ihrem Smp. eine Umlagerung, sie werden kristallinisch. Von Pb, Zn, Sn, Cd ist das lange bekannt. Vf. führt die bekannte Veränderlichkeit des Pt durch Erwärmen auf die gleiche Ursache zurück. Man hat die charakteristischen Zeichnungen auf der Oberfläche des erhitzten Pt durch Bildung von C-Verbb. zu erklären gesucht. Dann könnte aber Königswasser die Erscheinung nicht verstärken, was der Fall ist. Ferner findet man dieselbe Zeichnung auch auf neuen Tiegeln, die man unter Ausschluß von Kohlenstoffverbb. erhitzt. Die Veränderung des Metalles geht durch und durch, die Platintiegel sind im Zustande der Rotglut brüchig und der Bruch zeigt ebenfalls kristallinisches Gefüge. Daß oft gleichzeitig ein Anätzen durch die Flammengase eintritt, ist darum nicht ausgeschlossen. *H. D.*

W. N. Hartley. Zusammensetzung von brüchigem Platin[2]). — Vf. sucht die Brüchigkeit des Pt zu erklären. Er untersuchte das Metall spektroskopisch, indem er es als Elektrode einer Funkenstrecke benutzte und das Funkenspektrum photographierte. Abwesend waren die Metalle: Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te, Ni, Co, Al, Au, Cr, In, Tl, Ir, Fe, Si. Bei den beiden letzten Metallen ist der Abwesenheitsbeweis nicht so einfach, weil Linien derselben mit Pt-Linien zusammenfallen. Genaue Messungen bewiesen aber auch ihre Abwesenheit. P und C, die spektroskopisch nicht nachweisbar sind, könnten allein die Ursache der Brüchigkeit sein. *H. D.*

W. C. Heraeus. Über die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen[3]). — Platintiegel werden beim Glühen der Niederschläge der Phosphatanalyse sehr schnell zerstört unter Bildung von Platinphosphid. Die Zus. des Pt des Tiegels ist dabei ohne Einfluß. Es ist Vf. bisher nicht gelungen, Arbeitsbedingungen für die Phosphatanalyse ausfindig zu machen, die den Angriff des Tiegels verhindern. Die chemische Ursache liegt in der Reduktion des Phosphats. Dieselbe tritt durch Kohle bei 950° ein, durch CO, H_2 u. dgl. schon unter 900°. H_2 ist aber beim Glühen des Ammoniummagnesiumphosphats, noch mehr bei dem des Ammoniumphosphats stets vorhanden, denn es entweicht NH_3, das zu H_2 und N_2 teilweise dissoziiert. *H. D.*

Stanislaus Rosinski und Witwe Ducruix, geb. Marie Marguérite Pierquin, in Paris. Verfahren zur Herstellung einer besonders zu Zündzwecken dienenden, Platinmohr enthaltenden Masse. [D. R.-P. Nr. 129286][4]). — Gallertartige *Tonerde* wird in einer *Pt-Salzlsg.* zerrieben, getrocknet, geformt und gebrannt. *Gthr.*

Leon Pierron in Jette-St. Pierre bei Brüssel. Platinmohrzündkörper. [D. R.-P. Nr. 132204][5]). — Als Träger des Pt-Mohrs dienen reine, saure Eigenschaften besitzende Oxyde, wie Kieselsäure, Titan-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 70, 252—254. — [2]) Phil. Mag. [6] 4, 84—89; Chem. News 85, 94; Proc. Chem. Soc. 18, 30. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 917—921. — [4]) Patentbl. 23, 754. — [5]) Daselbst, S. 1131.

säure, ferner Oxyde des Zirkons, Niobs, Wolframs, Molybdäns, Tantals und Vanadins. *Gthr.*

W. Oechsner de Coninck. Einwirkung einiger Salze auf Platinchlorid[1]). — $MnSO_4$-Lsg. bildet mit einer Platinchloridlsg. im Sonnenlicht allmählich Platinchlorür, im Dunkeln und in diffusem Lichte bleibt die Rk. aus. Uranosalz wirkt ebenfalls nur im hellsten Sonnenlicht; es entsteht Uranisalz und dies zers. sich zu basischem Sulfat, das ausfällt. $MnCl_2$ wirkt merkwürdigerweise weniger stark als $MnSO_4$. Vermutlich stellt sich ein Gleichgewicht $PtCl_4 + MnCl_2 \rightleftarrows MnCl_4 + PtCl_2$ ein. *H. D.*

Italo Bellucci. Die Monochlorplatinsäure[2]). — Das Herschelsche Salz (Doppelsalz zwischen Pt und Ca bzw. Ba) ist durch verschiedene Forscher (Doebereiner, Weiss, Johanssen) durch verschiedene Formeln interpretiert worden. Vf. zeigt durch Versuche, daß man es als Ba- bzw. Ca-Salz der Monochlorplatinsäure $H_2Pt(OH)_5Cl$ auffassen muß. Die Analysen, sowohl die neueren als auch die älteren, bestätigen diese Auffassung, wenn man deren Fehlerquellen berücksichtigt. Man fügt zu reiner, kristallisierter Chlorplatinsäure (nicht über 10 g) in einem 3 Liter-Kolben die klare, kalt gesättigte Lsg. der Erdalkalihydroxde, schüttelt und läßt die Mischung von der Sonne bescheinen. Es bildet sich ein Niederschlag von gelblichen Blättern, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Der dekantierte Niederschlag wird mit 5%iger Essigsäure, dann mit kaltem W., A. und Ä. gewaschen (etwas Alkali stets zugegen) und getrocknet. Zur Analyse fällt man das Pt mit Mg. Die Salze besitzen die Zus. $MePtCl(OH)_5H_2O$, wobei Me = Ca, Sr oder Ba ist. Durch Behandlung des Ba-Salzes mit den betreffenden Acetaten erhält man die analogen Salze von Ag, Tl, Pb und Hg. *H. D.*

Italo Bellucci. Die Monochlorplatinsäure. II. Mitteilung[3]). — Vf. beschreibt die Analysen der in der vorigen Arbeit gewonnenen Salze, sowie die der Monochlorplatinsäure selber. Das Ba-Salz fällt man mit H_2SO_4 unvollständig, läßt stehen und filtriert. Man erhält so auf dem einfachsten Wege die *Monochlorplatinsäure* in wäss. Lsg. Sie erweist sich gegen NaOH als zweibasisch. Die Existenz des komplexen Anions $PtCl(OH)_5''$ konnte Vf. zweifellos nachweisen. *H. D.*

Italo Bellucci. Das Platintetrajodid[4]). — Vf. ergänzt die Untersuchungen von Miolati und Bellucci[5]) über $PtCl_4$ und $PtBr_4$ durch solche über PtJ_4 in Lsg. Seine Konstitution in Lsg. ist dieselbe wie die der anderen Haloide. Da es in W. schwer l. ist, wurde es in alkoh. Lsg. untersucht. Dieselbe liefert mit den Salzen von Hg, Ag, Tl und Pb Niederschläge und zwar Salze einer *Tetrajodplatinsäure*, $H_2Pt(OH)_2J_4$. $AgNO_3$ gibt mit der Lsg. $Ag_2Pt(OH_2)J_4$ als dunkelroten Niederschlag, $Pb(CH_3COO)_2$ einen roten Niederschlag von $Pb_2Pt(OH)_4J_4$. Tl-Salz: roter Niederschlag der Zus. $Tl_2Pt(OH)_2J_4$. $HgCl_2$ gibt einen roten Niederschlag von $HgPt(OH)_2J_4$. Ein Ba-Salz ließ sich nicht erhalten.

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1902, S. 730—731. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 11, II, 241—248. — [3]) Daselbst, S. 271—275. — [4]) Daselbst [5] 11, I, 8—12. — [5]) Daselbst 9, II, 140; JB. f. 1900, S. 514 f.

Die reine Lsg. des $H_2Pt(OH)_2J_4$ reagiert stark sauer; es ist eine zweibasische Säure, $2H^{\cdot} + Pt(OH)_2J_4''$. *H. D.*

V è z e s. Komplexe Platinsalze. V. Reaktionen der Platooxalonitrite [1]). — Lsgg. von *Kaliumplatooxalonitrit*, $K_2Pt(CO_2)_2(NO_2)_2$, werden durch Einleiten von Cl_2 glatt zers. in Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, NO_2 und CO_2. Es findet also kein einfacher Ersatz des Oxalsäureradikals durch Chlor statt, während umgekehrt die Oxalsäure in Kaliumplatodichlornitrit ohne weiteres eintritt. Brom und Jod wirken ähnlich. HCl zers. ebenfalls das Salz glatt nach der Formel $K_2Pt(CO_2)_2(NO_2)_2 + 6HCl = K_2PtCl_6 + (COOH)_2 + 2NO + 2H_2O$. Ähnlich wirkt HBr, HJ etwas anders, weil das PtJ_4 im Gegensatz zu $PtCl_4$ und $PtBr_4$ schwer l. ist und nicht leicht Platinate bildet. Es entstehen PtJ_4, Kaliumoxalat und NO. NH_3 erzeugt in der Lsg. des Oxalonitrits einen Niederschlag von *Platosamminnitrit*, $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$, wobei $K_2(COO)_2$ entsteht. — Vf. verfolgt ferner die Rkk. des Kaliumplatooxalonitrits mit Metallsalzen. $AgNO_3$ gibt ein Kalium-Silber-Doppelsalz von der Formel $KAgPt(CO_2)_2(NO_2)_2H_2O$, farblose, rhombische Kristalle, l. in kaltem W. 1:1000, in sd. W. 1:50; bei 110° verliert es sein Kristallwasser, bei 250° zerfällt es; $a:b:c = 0{,}8820:1:?$; $\gamma = 87^{\circ}\,52'$. Kupfersalze geben Kupferoxalat und Kaliumplatidichlornitrit bzw. das saure Kaliumtriplatohexanitrit, $K_2H_4Pt_3O(NO_2)_6 \cdot 3H_2O$. Ni, Pb und Mg wirken ebenso. Man erhält auf diese Weise die Salze $K_2PtBr_2(NO_2)_2H_2O$ und $K_2J_2Pt(NO_2)_2\,2H_2O$ bequemer und reiner als durch Einw. der Säuren auf die Platonitrite. *H. D.*

Dr. A l b e r t R o s e n b e r g in Berlin. Verfahren zur Herstellung von zur Selbstzündung geeigneten Glühkörpern. [D. R.-P. Nr. 131 990] [2]). — Die für die Zündwirkung bestimmten Stellen des Glühkörpers werden mit *öligen Lsgg.* organischer *Pt-Verbb.* getränkt. *Gthr.*

Dr. A l b e r t R o s e n b e r g in Berlin. Verfahren zur Erhöhung der Zündfähigkeit und Haltbarkeit der Zünddrähte an Gasselbstzündern. [D. R.-P. Nr. 132068] [3]). — Die Zünddrähte werden in *organische Lsgg.* von *Pt-Verbb.* eingetaucht und bis zur Abscheidung des Metalls erhitzt. *Gthr.*

L. M a r i n o. Über die Alaune des Iridiumsesquioxyds [4]). — Den *Rubidiumiridiumalaun*, $Rb_2Ir_2(SO_4)_4$, erhält man durch Reduktion einer nicht zu konz. Lsg. von Iridiumtetrachlorid mittels H_2S oder elektrolytisch. Das Sesquioxyd wird mit KOH gefällt, in H_2SO_4 gelöst und das erhaltene Sesquisulfat mit der berechneten Menge Rb_2SO_4 vermischt. Das Salz bildet kleine gelbe Oktaëder, in W. um so löslicher, je höher die Temperatur ist; die Lsg. ist gelbrot. Diese Alaunbildung war aus der Stellung des Ir im periodischen System vorauszusehen. *H. D.*

E. L e i d i é. Doppelnitrite des Iridiums [5]). — G i b b s hat durch eine Rk. zwischen KNO_2 und Kaliumiridiumchlorid eine Ir-Verb. erhalten, die er für das Doppelsalz Kaliumiridiumnitrit ansah. Wahrscheinlich

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 930—936; vgl. auch JB. f. 1901, S. 543. — [2]) Patentbl. 23, 1131. — [3]) Daselbst. — [4]) Gazz. chim. ital. 32, II, 511—513. — [5]) J. Pharm. Chim. 16, 55—59; Bull. soc. chim. [3] 27, 936—940; Ann. chim. phys. [7] 26, 479—488; Compt. rend. 134, 1582—1584.

ist es aber nicht chlorfrei gewesen. Ebenso ist die von Lang dargestellte Verb. nicht chlorfrei gewesen. Um das reine *Kaliumiridiumnitrit*, $K_6Ir_2(NO_2)_{12}$, darzustellen, versetzte Vf. eine Lsg. von Iridiumsesquioxydhydrat (mit 5 bis 10 Proz. Ir) in H_2SO_4 bei etwa 75° mit KNO_2 im Überschuß. Kocht man die Lsg., läßt abkühlen, zieht den Niederschlag mit sd. W. aus, so scheidet sich beim Erkalten der sd. filtrierten Lsg. ein weißes Pulver aus, das erwähnte Doppelnitrit. Es ist wl. in heißem, fast unl. in kaltem W. Die Löslichkeit wird durch KCl noch verringert. Konz. starke Säuren zers. das Salz. *Natriumiridiumnitrit* ist bereits von Gibbs dargestellt und besitzt die von demselben beschriebenen Eigenschaften. Das *Ammoniumiridiumnitrit* bekommt man durch Fällung des Na-Salzes mittels $(NH_4)_2SO_4$. Es hat fast die gleichen Eigenschaften wie das K-Salz, wird aber beim Kochen mit W. unter N_2-Entw. zers. Die Darst. von Ba-, Hg- und Ag-Doppelnitrit gelang dem Vf. nicht. *H. D.*

A. Miolati und G. Gialdini. Beitrag zur Kenntnis des Iridiums und seiner Verbindungen [1]). — Vff. haben die Formeln von Gibbs und Lang für die Iridiumdoppelsalze ebenfalls (vgl. voriges Referat) nicht bestätigt gefunden. Die Langsche Verb. scheint die Zus. $K_3IrCl_3(NO_2)_3$ zu haben. Vf. benutzten für ihre Versuche ein Ir von Heraeus von 99,8 Proz. Mindestgehalt oder gewannen es aus Pt-Rückständen. — Vff. ließen auf eine Suspension von *Ammoniumchloriridiat* nahe dem Sdp. N_2O_3 einwirken. Die Lsg. wurde nach dem Einengen goldgelb; ihr wurden pro Mol. Ir 3 Mol. KCl zugesetzt. Es entstehen goldgelbe Kristalle des *dinitrotetrachlorsesquiiridiumsauren Kaliums*, $K_3IrCl_4(NO_2)_2$, mit einem roten Pulver verunreinigt, das sich aber durch Umkristallisieren mit wenig W. entfernen läßt. Setzt man der Lsg. des Salzes KNO_2 zu, so entsteht ein weißes Pulver, wahrscheinlich die analoge Trinitrotrichlorverb.; HCl gibt Chloriridiat. Bei den Analysen, für die Vff. einen Gang angeben, ist zu beachten, daß Ir beim Erhitzen in Luft stark an Gew. zunimmt; man muß also in der H_2-atm. arbeiten. Das hellgelbe kristallinische *Cäsiumsalz* derselben Zus. entsteht aus dem K-Salz und CsCl; es ist wl. in kaltem W. Mit $AgNO_3$ erhält man das fast weiße, in W. fast unl. *Silbersalz*, $Ag_3IrCl_4(NO_2)_2$; $TlNO_3$ und $TlCH_3COO$ fällen aus dem K-Salz das entsprechende *Thalliumsalz*, ein hellgelbes, in W. unl. Pulver. Eine möglichst wenig saure Lsg. von $Hg(NO_3)_2$, mit wenig K_2CO_3 vorsichtig neutralisiert, gibt einen hellgelben, in W. wl. Niederschlag des *Quecksilbersalzes* $Hg_3(IrCl_4[NO_2]_2)_2$. Bleiacetat gibt das entsprechende *Bleisalz*. Alle diese Versuche scheinen darauf hinzuweisen, daß es eine komplexe dreiwertige *Dinitrotetrachloriridiumsäure* gibt. *H. D.*

Dr. Fritz Blau und Elektrische Glühlampenfabrik „Watt" (Scharf u. Co.) in Wien. Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche aus Osmium bzw. Ruthenium. [D. R.-P. Nr. 132428] [2]). — Dünne *Kohlendrähte* werden bei Abwesenheit fremder red. Gase auf Kosten des O der Tetroxyde obiger Pt-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **32**, II, 513—523; Accad. dei Lincei Rend. [5] **11**, II, 151—158. — [2]) Patentbl. **23**, 1141.

Metalle verbrannt, wobei der Kohlendraht in einen Metalldraht übergeht. *Gthr.*

L. Vèzes und L. Wintrebret. Komplexe Osmiumsalze: Das Kaliumosmyloxalat [1]). — Vff. beschreiben im Anschluß an frühere Veröffentlichungen [2]) eine weitere Methode zur Darst. des Kaliumosmyloxalats. Osmiumperoxyd wird mit einer konz. Lsg. von $KH(COO)_2$ bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche behandelt. Nach wenigen Monaten ist die Umsetzung geschehen: $OsO_4 + 4KH(COO)_2 = K_2OsO_2(C_2O_4)_2 + K_2C_2O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$. In der Wärme verläuft die Rk. etwas schneller. Das Prod. bildet große Kristalle vom triklinen System, $a:b:c = 0{,}50044:1:1{,}05503$. Beim Erwärmen auf 80° verliert das Salz sein Kristallwasser, bei 180° zers. es sich teilweise, bei Dunkelrotglut vollkommen: $K_2OsO_2(C_2O_4)_2 2H_2O = OsO + K_2CO_3 + 3CO_2 + 2H_2O$. In kaltem W. ist das Salz wl., KCl erniedrigt natürlich die Löslichkeit. Die wäss. Lsg. zers. sich langsam in der Kälte, wobei Kaliumbioxalat zurückgebildet wird und H_2OsO_4 entsteht; die Zers. geht nicht vollständig vor sich, wird durch Zusatz von $KH(CO_2)_2$ und durch Oxalsäure verhindert, ist also eine reversible Dissoziation. KOH beschleunigt die Zers., und es bildet sich K_2OsO_4. NH_3 bildet *Osmyldiammoniumoxalat*, $OsO_2(NH_4)_2C_2O_4$. HCl zers. das Kaliumosmyloxalat unter Entw. von Cl_2 und Bildung von Kaliumchloroosmiat. *H. D.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 27, 569—578. — [2]) Vgl. JB. f. 1900, S. 518; f. 1901, S. 544.

Organische Chemie.

Allgemeines.

J. J. Kanonnikoff. Über die wahre Dichte der chemischen Verbindungen und das Verhältnis derselben zu ihrer Zusammensetzung und Struktur [1]). — Die Ausführungen des Vfs. lassen sich im einzelnen nicht wiedergeben. In bezug auf *halogenhaltige organische Verbb.* gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Das freie Cl_2 besitzt MD (mol. D.) = 219,0 und tritt mit einer solchen in vielen Verbb. auf, besonders in denen, die mehr als 1 Atom Cl enthalten. 2. Beim Eintritt in eine Verb. mit anderen Elementen (gleichgültig mit welchen) findet im allgemeinen eine Verringerung der Größe der MD des Cl statt, die 203,9, 192,3, 169,1, 157,5 wird, je nach den Bedingungen. In dampfförmigen Kohlenwasserstoffen ist sie = 157,5, in monosubstituierten O-freien Substanzen 169,1, in Verbb., die 2 oder mehr Atome O enthalten, 192,3 bzw. 203,9 oder 219,0, je nach der Menge des Cl. In O-haltigen Substanzen ist sie gewöhnlich, wenn nur 1 Atom Cl vorhanden ist, 192,3, wenn aber einige vorhanden sind, 203,9 und 219,0. 3. Wenn das Cl neben einem C-Atom steht, das mit einem anderen durch doppelte Bindung gebunden ist, so stört das Cl die doppelte Bindung, indem es dreiwertig wird, ohne seine MD zu verändern; die Gruppierung $\begin{matrix}-C\diagdown \\ \mid \quad >Cl \\ -C\diagup\!\!\!\diagup \end{matrix}$ gibt für das Cl immer MD = 169,1. Diese Eigenschaft des Cl erstreckt sich nicht auf die Doppelbindungen von C-Atomen, welche von ihm auch nur durch ein C-Atom getrennt sind. In diesen Fällen (z. B. Allylchlorid) bleibt die Doppelbindung erhalten. — In bezug auf die *S-haltigen organischen Verbb.* gelangt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der freie S besitzt die MD = 121,2 und tritt mit dieser Größe in allen Verbb. auf, in denen er als zweiwertiges Element fungiert. Bei Veränderung seiner Wertigkeit erhöht sich die MD um 23,2 und wird bei S^{IV} = 144,4 und bei S^{VI} = 167,8. 2. In seinen Verbb. erinnert der S oft an O. So ruft z. B. die Gruppierung $S<^{C}_{C}$ eine ebenso große Erniedrigung der MD der sie enthaltenden Verb. hervor, wie die Gruppe $O<^{C}_{C}$. Einen ebensolchen Einfluß übt die Gruppierung $O<^{S}_{C}$ aus, d. h. der S erscheint im

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 575—605.

Verhältnis zum O als elektropositives Element, weshalb die Gruppe C=S dasselbe erwirkt wie C=O, d. h. eine Erhöhung um + 4,84, ebenso wie die Gruppierung S=O. — Der Arbeit sind mehrere Tabellen beigefügt. *Lw.*

Alexander Findlay. Löslichkeit von Mannit, Pikrinsäure und Anthracen [1]). — Vf. hat vor kurzem [2]) eine Formel angegeben, mit deren Hilfe die Löslichkeitskurve einer Substanz berechnet werden kann, wenn man die Löslichkeit bei zwei oder drei möglichst weit auseinanderliegenden Temperaturgraden bestimmt und eine bekannte Löslichkeitskurve als Vergleichskurve zur Verfügung hat. In dieser Weise wurde nunmehr bestimmt die Löslichkeit des *Mannits* in W., der *Pikrinsäure* in W. und Bzl., des *Anthracens* in Bzl. Als Vergleichskurven dienten im ersten und dritten Falle diejenige von $KClO_3$, im zweiten diejenige von $CaCrO_4 + {}^1/_2 H_2O$, im vierten die zuvor ermittelte für Pikrinsäure und W. Es sollen hier nur die Anfangs- und Endpunkte der gefundenen Kurven angegeben werden. W. löst bei 0° 7,59 Proz., bei 100° 133,1 Proz. Mannit, bei 0° 1,05 Proz., bei 100° 6,33 Proz. Pikrinsäure. Bzl. löst bei 5° 3,70 Proz., bei 75° 96,77 Proz. Pikrinsäure, bei 5° 0,979 Proz., bei 75° 7,175 Proz. Anthracen. *Fa.*

L. A. Tschugajeff. Zur Frage der optischen Aktivität organischer Verbindungen [3]). — Vf. hat schon früher [4]) 2 Regeln betreffend die optische Aktivität von organischen Substanzen aufgestellt. Die eine, die er „Prinzip der Stellung" nennt, sagt, daß beim Ersatz eines Atoms in einer asymmetrischen Verb. durch inaktive Radikale der Einfluß des Substituenten auf die Drehungsstärke desto größer ist, je näher er zum asymmetrischen Komplex bzw. dem as-C-Atom steht. Mit der Höhe der Entfernung wird der Einfluß des Substituenten geringer, bis er schließlich ganz verschwindet. Die zweite Regel lautet, daß in einer homologen Reihe von einem bestimmten Gliede der Reihe an die weitere Erhöhung des Mol.-Gew. des Substituenten aufhört, einen Einfluß auf die Größe des $[M]_D$ (mol. Drehungsvermögen) auszuüben, und diese ungefähr konstant bleibt. An der Hand einer Reihe von neuen Versuchen an Mentholestern und Menthylaminen, deren Zahlenergebnisse wiederzugeben zu weit führen würde, zeigt Vf., daß diese Regeln im allgemeinen zutreffen. In einer Polemik gegen Guye [5]) zeigt Vf., daß es besser ist, $[M]_D$ statt $[\alpha]_D$ zu vergleichen. Minguin [6]) kam, unabhängig vom Vf., zu derselben Gesetzmäßigkeit, die er allerdings anders formulierte. *Lw.*

A. Archetti. Beitrag zum Studium der Wirkungen des Lichtes [7]). — *Chloroform* red. beim Erwärmen Fehlingsche Lsg. Die Rk. findet auch schon in der Kälte statt, wenn man das Gemisch 1 Tag lang dem diffusen Lichte aussetzt. Im direkten Sonnenlicht wird *Glycerin* durch $HgCl_2$ und $FeCl_3$ rasch oxydiert. Im ersteren Falle entsteht wahrscheinlich *Glycerol*, $CH_2OH.CHOH.CHO$, im zweiten vielleicht ein *Kohle-*

[1]) Chem. Soc. J. **81**, 1217—1221. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **69**, 471; dieser JB., S. 207. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 606—622. — [4]) Ber. **31**, 361, 1775 u. 2451; JB. f. 1898, S. 818. — [5]) Arch. ph. nat. **7**, 23 u. 109; JB. f. 1899, S. 142, 143. — [6]) Compt. rend. **134**, 608; vgl. diesen JB., Kap. Campherarten. — [7]) Chemikerzeit. **26**, 555.

hydrat, da das oxydierte Glycerin frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ in Ggw. von überschüssigem Alkali löst. *Fa.*

P. N. Raikow. Über die orientierende Wirkung des Lichtes auf das Sublimat bei der Sublimation an der Sonne[1]). — Die Versuche wurden in Exsiccatoren vorgenommen, als Versuchsobjekte dienten *Benzoësäure*, *Jod*, *Naphtalin*, *Campher*. Das Sublimat schlägt sich regelmäßig an den am stärksten belichteten Stellen des Gefäßes nieder, trotzdem diese Stellen nicht die kältesten sind. Vf. schließt auf einen „Heliotropismus der Kristallwelt", der vielleicht bei manchen Naturvorgängen von Einfluß ist. *Fa.*

Ferdinand Henrich. Zur Geschichte der Natur der Radikale[2]). — Vf. polemisiert unter Hinweis auf seine früheren Publikationen[3]) gegen Vorländer[4]). Er hat nicht nur als erster den Satz aufgestellt, daß „negative Gruppen stets ungesättigt sind", sondern auch dargetan, daß es der ungesättigte Charakter einer Atomgruppierung ist, welcher die Reaktionsfähigkeit von H-Atomen verursacht, die mit ihr an C, N usw. haften. *Fa.*

D. Vorländer. Über die sogenannte negative Natur der Radikale[5]). — Vf. wendet sich gegen Henrich[6]), dessen Prioritätsansprüche er zurückweist. Eine Reihe von Autoren haben schon vor Henrich darauf hingewiesen, daß die ungesättigten Elemente und Gruppen die größere Reaktionsfähigkeit bedingen. Im Gegensatz zu Henrich hat Vf. nachgewiesen, daß die Wirkung der ungesättigten Radikale nicht identisch ist mit der negativen Natur, sondern daß sie als eine spezifische neben den negativen und positiven Äußerungen der Elemente sich geltend macht. Ferner hat Vf., ganz unabhängig von Henrich, gezeigt, daß die bisher gebräuchliche Auffassung der Elementgruppen als positive bzw. negative die Erklärung chemischer Rkk. erschwert und durch Berücksichtigung der Natur der einzelnen, gruppenbildenden Elemente entbehrlich gemacht werden kann. *Fa.*

Ferd. Henrich. Zur Geschichte der Natur der Radikale[7]). — Aus Vorländers eigenen Veröffentlichungen[8]) läßt sich nachweisen, daß Vf. vor ihm den ungesättigten Charakter der Radikale C:C, C:O, C:N als Ursache ihrer Analogie in den bekannten Rkk. erkannte. Vorländer hat nur das Verdienst, die reaktive Wirkung des ungesättigten Zustandes auch auf den N und die anorganische Chemie übertragen zu haben. *Fa.*

D. Vorländer. Über die sogenannte negative Natur der Radikale[9]). — Vf. weist erneut die Prioritätsansprüche Henrichs[10]) zurück. Die ungesättigten Gruppen mit mehrfachen Bindungen haben nicht, wie Henrich behauptet, eine *negative* Wirkung, sondern sie sind im Vergleich mit gesättigten Gruppen die *reaktionsfähigsten*; der α-Picolinrest

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 1030—1032. — [2]) Ber. 35, 1773—1777. — [3]) Ber. 32, 673; JB. f. 1899, S. 1061; Habilitationsschrift: Über die negative Natur ungesättigter Radikale. Erlangen, F. Junge, 1900. — [4]) Ber. 34, 1633, 1638; Ann. Chem. 320, 66, 99; JB. f. 1901, S. 559 u. nachfolgendes Ref. S. 718. — [5]) Ber. 35, 2309—2318. — [6]) Vgl. das vorangehende Referat. — [7]) Ber. 35, 3426—3428; vgl. die vorangehenden Referate. — [8]) Hauptsächlich aus einer in den Abhandlungen der naturforschenden Ges. zu Halle 21, 235 (1899) erschienenen Arbeit. — [9]) Ber. 35, 4142—4146. — [10]) Vgl. die vorangeh. Referate.

und andere NH_3-Reste sind keine basischen oder positivierenden, sondern ungesättigte, gleichfalls reaktionsfähigere Reste. *Fa.*

D. Vorländer. Über die Natur der Radikale [1]). — Ausführliche, rein theoretische, durch zahlreiche Literatur gestützte Darlegungen. Die Unzulänglichkeit der Lehre von den *positiven* und *negativen Gruppen* wurde durch zahlreiche Leitfähigkeitsbestimmungen dargetan. Eine allgemein gültige Beziehung zwischen der Natur der Radikale und dem elektrolytischen Leitvermögen von Basen und Säuren besteht nicht. Die Vorzeichen plus und minus wechseln bei ein und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der Verbb. und man kann deshalb mit dem Ausdruck der positiven oder negativen Natur der Radikale weder eine Erklärung für das Verhalten der Verbb., noch eine zutreffende Beschreibung eines chemischen Vorganges geben. Dagegen bietet die Berücksichtigung der Natur der Elemente anstatt der bisher üblichen positiven und negativen Elementgruppen bei der Erklärung von chemischen Vorgängen große Vorteile. Andererseits erwachsen aus der Bezeichnung der *ungesättigten* als *negative Radikale* große Schwierigkeiten. Die Radikale haben eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten Zustande entspricht. Die reaktionserleichternde und auflockernde Wirkung der ungesättigten Radikale kann man kurz *reaktive Wirkung* nennen. Die *Theorie der Chromophore*, bei welcher gewöhnlich nur von Gruppen mit mehrfacher Bindung die Rede ist, muß allgemein auf ungesättigte Elemente (O, S, N), wie auch auf Doppelbindungen und Ringe ausgedehnt werden. Doppelt gebundene und ringförmig angeordnete Elemente müssen eine ähnliche Wirkung haben. Eine umfassende Theorie der größeren und geringeren D. des Sättigungszustandes läßt sich zur Zeit noch nicht aufstellen. *Fa.*

Edgar Wedekind. Über die Natur der Radikale [2]). — Vf. hat auf Grund seiner Arbeiten den Satz aufgestellt, daß zwei negative Radikale, von denen das eine ein starkes Säureradikal ist, nicht in normaler Weise, d. h. unter Bildung quartärer NH_4-Salze, an starke tertiäre Amine addiert werden können. Vorländer [3]) hat diesen Satz wegen verschiedener Ausnahmen angezweifelt. Vf. zeigt nun, daß eine dieser vermeintlichen Ausnahmen in Wirklichkeit keine ist, indem auch der *Chlorkohlensäureester* sich wie die Chloride der Monocarbonsäuren verhält und mit *Tripropylamin*, *Triäthylamin*, *Pyridin* ohne weiteres die Hydrochloride obiger Basen liefert gemäß der Gleichung: $C_3H_5O_2Cl + (R_3)N = (R_3)N.HCl + C_3H_4O_2$(?). Vf. hält daher obigen Satz für die Carbonsäurechloride aufrecht. Von anderen Säurechloriden wurde das *Pikrylchlorid* auf sein Verhalten gegen *Pyridin* geprüft. Es entsteht bei Abwesenheit von W. und OH-haltigen Lösungsmitteln allerdings ein Additionsprod., das *Pyridinpikrylchlorid* [4]), $C_5H_5N[C_6H_2(NO_2)_3].Cl$, gelbliches, amorphes Pulver, Zers. gegen 115°, wl. in Ä. und kaltem Bzl. Schon beim Auflösen in heißem W. sowie beim Umkristallisieren aus A. oder Eisessig lagert es sich aber um zu *Pyridinpikrat*, lange, gelbe

[1]) Ann. Chem. 320, 99—121. — [2]) Daselbst 323, 257—264. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Näheres in der Dissertation von J. Häussermann, Tübingen 1902.

Nadeln, Smp. 163°. Auch schon beim Liegen an der Luft zers. es sich, so daß es überhaupt nicht analysenrein zu erhalten war. Vf. glaubt, folgenden empirischen Satz aufstellen zu können: Je schneller und vollständiger ein *Säurechlorid* sich mit einer *Tertiärbase* umsetzt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Entnahme von H aus seinem eigenen Mol. (Bildung von Ausweichprodd.); je langsamer und unvollständiger die Hydrochloridabscheidung hingegen erfolgt, desto größer die Neigung zur Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit (Bildung von Säureanhydriden). Mit den Ansichten Vorländers ist Vf. teilweise einverstanden, hat aber andererseits auch verschiedene Einwände. Die „Doppelnatur" der Radikale muß die Ermittelung von jeweilig beteiligten Faktoren erschweren. Der Name „reaktiv" wird für die reaktionserleichternde Wirkung der ungesättigten Radikale nützlich sein, ob auch für die reaktionshindernde, wie z. B. bei dem oben beschriebenen Verhalten der Säurechloride, ist fraglich. *Fa.*

Emil Erlenmeyer jun. Über die sogenannte Theorie der Partialvalenzen [1]). — Vf. polemisiert gegen Thiele, dessen Anschauungen über die konjugierten Doppelbindungen er als einen Fortschritt anerkennt, während er dessen *Theorie der Partialvalenzen* bekämpft, weil sie nach seiner Ansicht nicht experimentell gestützt ist und weil man mit ihrer Hilfe niemals irgend welche Rk. eindeutig voraussagen kann. Im zweiten Tl. werden die Einwände, welche Thiele [2]) gegen des Vfs. Modelle vorgebracht hat, zurückgewiesen und zum Schluß die von Graebe [3]) geäußerten Anschauungen über die *Stereochemie des Bzl.* besprochen. Diese Anschauungen lassen sich noch erweitern, wenn man anstatt des Kekuléschen Benzolmodells dasjenige des Vfs. zugrunde legt. *Fa.*

Zd. H. Skraup. Über den Einfluß der Brückenbindungen auf die Asymmetrie [4]). — Überall dort, wo in cyklischen Verbb. Verbrückungen bestehen, welche an der Asymmetrie von 2 C-Atomen gleichzeitig beteiligt sind, wo also die Brücke mit beiden Enden mit den 2 asymmetrischen C-Atomen verbunden ist, tritt eine Beschränkung der Isomeriefälle ein. Dies gilt z. B. für die Bredtsche *Campherformel*, welche 4 verschiedene räumliche Formen voraussehen läßt, in Wirklichkeit aber nur 2 liefert. Es gilt aber nicht für die Königssche *Cinchoninformel*, welche daher auch, entsprechend den 3 ungleichartig asymmetrischen C-Atomen, 8 sterisch verschiedene Formen ermöglicht. An Hand von Figuren wird der obige Satz noch weiter verdeutlicht. *Fa.*

P. Jacobson. Bemerkungen zur Stereochemie bicyklischer Systeme [5]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß sowohl die Ausführungen Skraups [6]), als auch ähnliche Aschans [7]) folgende Voraussetzung machen: Die C-Atome, welche die doppelt- bzw. mehrfachcyklischen Kernsysteme bilden, nehmen die der geringsten Spannung entsprechende gegenseitige Stellung ein. Es liegen aber, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, Erfahrungen vor, welche die Berechtigung obiger Voraussetzung zweifelhaft erscheinen lassen. Vf. rät,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **65**, 346—364; vgl. auch JB. f. 1901, S. 546, 547. — [2]) Ann. Chem. **319**, 129; JB. f. 1901, S. 547. — [3]) Ber. **35**, 526; dieser JB., Allgemeines über Benzolverbb. — [4]) Ber. **35**, 3981—3984. — [5]) Daselbst, S. 3984—3988. — [6]) Vgl. das vorangehende Referat. — [7]) Ann. Chem. **316**, 200; JB. f. 1901, S. 1365.

beim Studium bicyklischer Systeme sich nicht zu sehr durch Vorstellungen beeinflussen zu lassen, welche von vornherein die Verwirklichung gewisser Konfigurationen auszuschließen scheinen. *Fa.*

E. Wedekind. Über Modelle zur Demonstration der Stereoisomerien des Stickstoffs [1]). — Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, deren Wiedergabe ohne Zeichnung nicht möglich ist, daß die von ihm vorgeschlagenen N-Modelle [2]), zum Tl. in Kombination mit den Kekulé-Baeyerschen C-Modellen, nicht nur zur Erklärung von Oximisomerie, sondern überhaupt zur Demonstration aller bis jetzt bekannt gewordenen Stereoisomerien des N geeignet sind. *Fa.*

· E. Wedekind. Neuere Forschungen auf dem Gebiete der optischen Isomerie [3]). — Vf. gibt in einem Vortrage einen Überblick über die Arbeiten der letzten Jahre (Emil Fischer, Walden, Pope, Wedekind, Marckwald), welche das oben genannte Forschungsgebiet so außerordentlich gefördert haben. Er betont hauptsächlich, daß die Le Bel-van 't Hoffsche Theorie vom asymmetrischen C-Atom bis jetzt alle Stürme siegreich überstanden hat. *Fa.*

Gösta Hartwall. Zur Kenntnis der optischen Doppelisomerie. Vorläufige Mitteilung [4]). — Im Hinblick auf einige neuere Veröffentlichungen teilt Vf. mit, daß er durch Erhitzen von mol. Mengen *Citraconsäureanhydrid* und *l-Borneol* im Rohr auf 100° zwei saure *Citraconsäureborneolester* erhalten hat. Der eine bildet aus A. große, wasserhelle Kristalle, Smp. 150,5°, $[\alpha]_D^{17,5}$ — 39,97, $[\alpha]_D^{18}$ — 39,93°. Der zweite ist in P. Ä. leichter l. und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in vierseitigen Blättern oder Prismen vom Smp. 82,5°, $[\alpha]_D^{22}$ — 43,44°, $[\alpha]_D^{20,5}$ — 43,27°. Auch die analogen Estersäuren mit *d-Borneol* wurden dargestellt, die vom Smp. 150,5° zeigte $[\alpha]_D^{21,5}$ + 39,83°, die bei 82,5° schmelzende $[\alpha]_D^{19,5}$ + 43,53°. Analog wurde aus *Mesaconsäure* und *λ-Borneol* durch Erhitzen auf 135° eine Estersäure erhalten, welche aus P. Ä. in säulenförmigen Kristallen sich ausscheidet, Smp. 116,5°, $[\alpha]_D^{21}$ — 45,14°, $[\alpha]_D^{20}$ — 45,13°. Die zweite Estersäure ist noch nicht in reinem Zustande gewonnen worden. In allen Fällen wurde durch Analyse der Spaltprodd. nachgewiesen, daß bei der Rk. weder die Säure noch das Borneol verändert wurden. *Fa.*

Ossian Aschan. Zur Stereochemie der alicyklischen Verbindungen [5]). — Vf. wendet sich gegen das Dogma, daß in jedem optischaktiven Körper mindestens ein asymmetrisches C-Atom vorhanden sein müsse. Wenn man auf den Gedanken Pasteurs, daß die Aktivität bzw. Inaktivität eines Körpers in letzter Linie auf der Asymmetrie bzw. Symmetrie des betreffenden Mol. beruht, zurückgeht, so ist es möglich, die stereoisomeren Formen der alicyklischen Reihe, auch die optischaktiven, ohne Benutzung der Vorstellung von dem asymmetrischen C-Atom darzustellen. Diese Darst. ist sogar ohne Modelle auf dem Papier möglich unter der mit den Tatsachen übereinstimmenden Voraussetzung, daß die Ringatome der Polymethylensysteme in einer Ebene

---

[1]) Chemikerzeit. 26, 500—501. — [2]) Daselbst 24, 569; Ann. Chem. 318, 117; vgl. JB. f. 1901, S. 556. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 15, 348—352. — [4]) Ber. 35, 3399—3400. — [5]) Daselbst, S. 3389—3399.

